

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-309455

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

B01F 17/52  
C08F218/02  
C08F220/18

(21)Application number : 09-122145

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 13.05.1997

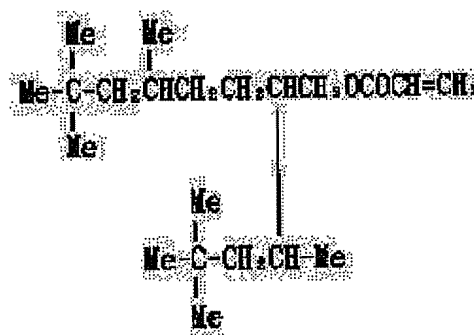
(72)Inventor : TANAKA KAZUYOSHI  
HIGUCHI TORAO  
HASHIMOTO YUTAKA

(54) FLUORINE BASED SURFACE-ACTIVE AGENT AND COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an excellent leveling property by preparing a fluorine based surface-active agent used in a variety of coating compositions from a copolymer obtained by polymerizing an ethylene unsaturated monomer having a fluoroalkyl group and an ethylene unsaturated monomer having a branching aliphatic hydrocarbon group.

**SOLUTION:** A fluorine based surface-active agent is prepared from a copolymer containing an ethylene unsaturated monomer (A) having a fluoroalkyl group and an ethylene unsaturated monomer (B) having a branching aliphatic hydrocarbon group. The branching aliphatic hydrocarbon group of the monomer (B) has preferably two or more tertiary or quaternary carbons. And preferably, a branching part of the branching aliphatic hydrocarbon group possesses eight or more carbons. More preferably, a compound capable of being represented by a formula is used as the monomer (B). Post working property such as developing is raised to a practical level and an excellent leveling property is obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-309455

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

B 0 1 F 17/52

B 0 1 F 17/52

C 0 8 F 218/02

C 0 8 F 218/02

220/18

220/18

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平9-122145

(22) 出願日 平成9年(1997)5月13日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田中 一義

大阪府泉大津市条南町4-17-205

(72) 発明者 樋口 寅男

大阪府堺市新金岡町3-4-1-206

(72) 発明者 橋本 豊

大阪府堺市桃山台4-21-4-208

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 フッ素系界面活性剤及びそれを使用した組成物

(57) 【要約】

【課題】 気泡性、リコート性、現像等の後加工性に優れ、高速、高剪断力を伴う過酷な塗工方法に対しても優れたレベリング性を有するフッ素系界面活性剤を提供する。

【解決手段】 フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体 (A) と3級炭素又は4級炭素を少なくとも1つ含有する分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体 (B) とポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体 (C) 等を構成単位として重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤及びそれを使用した組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを必須構成単位として重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤。

【請求項2】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基が、3級炭素または4級炭素を少なくとも1つ含有する請求項1記載の界面活性剤。

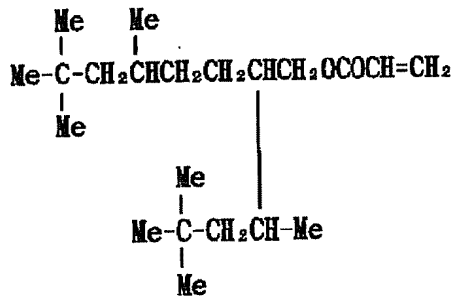
【請求項3】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基の炭素数の合計が4以上である請求項1又は2記載の界面活性剤。

【請求項4】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基が、3級炭素又は4級炭素を2つ以上含有する請求項2又は3記載の界面活性剤。

【請求項5】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基の炭素数の合計が8以上である請求項3又は4記載の界面活性剤。

【請求項6】単量体(B)が、下記一般式で表される化合物である請求項1～5のいずれか1項記載の界面活性剤。

【化1】



【請求項7】さらに共重合体の構成単位として、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)を使用する請求項1～6のいずれか1項記載の界面活性剤。

【請求項8】単量体(C)中のポリオキシアルキレン基が、オキシエチレン及びオキシプロピレンの繰り返し単位によって構成される請求項7記載の界面活性剤。

【請求項9】さらに共重合体の構成単位として、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を使用する請求項1～8のいずれか1項記載の界面活性剤。

【請求項10】共重合体を構成する単量体(A)、

(B)、(C)、(D)の各単量体の重量割合が、10～40/5～60/10～80/1～10である請求項9記載の界面活性剤。

【請求項11】共重合体の数平均分子量が、1,000以上200,000以下である請求項1～10のいずれか1項記載の界面活性剤。

【請求項12】請求項1～11のいずれか1項記載のフッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とするコー

ティング用組成物。

【請求項13】請求項1～11のいずれか1項記載のフッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とする塗料用組成物。

【請求項14】請求項1～11のいずれか1項記載のフッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とするレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高度な均質性が求められ、また精密塗工が要求され、スピンコーティング、スプレーコーティングのような高速、高剪断力のかかる塗工方法を必要とするようなコーティング分野に好適に使用できるフッ素系界面活性剤およびその組成物に関する。

【0002】高度な均質性が求められる場合としては、例えば何層かに重ね塗りした塗膜の表面平滑性が求められる各種塗料分野であり、また精密塗工が要求され、スピンコーティング、スプレーコーティングのような高速、高剪断力のかかる塗工方法を必要とする場合としては、例えば、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光、X線等の放射線に感応するフォトリソグラーフ工程、詳しくはLSI、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の基板の製造、PS版の製造、その他のフォトファブリケーション工程等である。

【0003】

【従来の技術】従来より各種コーティング分野において、塗膜の均質性及び平滑性を向上させる目的で、炭化水素系、シリコン系、フッ素系等の様々なレベリング剤が使用されている。

【0004】その中でもフッ素系界面活性剤は、その表面張力低下能が高いこと、塗工後の汚染が少ないことから幅広く用いられている。しかし、フッ素系界面活性剤は、塗工後の皮膜に実用レベルのリコート性が欠如しているため、一層限りのコーティング、トップコーティング或いは現像等の後加工のない工程にしか用いることができず、用途が限定されていた。また生産効率向上のための高速塗工あるいはスピンコート、スプレーコートのような高剪断力がかかる塗工方法においては、フッ素系界面活性剤に起因する起泡が発生し、このため塗工前では消泡に時間を要し、作業効率が悪化するばかりでなく、塗工後においては表面に泡に起因するクレーター、ピンホール、フィッシュアイ等が生じ製品価値を著しく損なうなどの問題があった。

【0005】さらに表面張力低下能が高いということだけでは優れたレベリング性が得られないという問題が浮上している。その典型例が半導体製造工程におけるフォトリソグラーフの基板へのスピンコーティングであり、これまでの表面張力低下能の高いレベリング剤を使用した場

合にもストリーションと呼ばれる塗りムラが生じ、微細加工分野では致命的な欠点となっている。

【0006】このような問題点を解決するために、特開平3-30825号公報、特開平8-62834号公報のような界面活性剤及びそれを応用した組成物が提案されている。しかしこれらの公報記載の技術はある程度の効果が認められるが、実用的な加工方法、工程においては未だ不十分な点も多い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来からフッ素系界面活性剤の欠点とされてきた気泡性、リコート性、現像等の後加工性を実用レベルにまで引き上げ、さらに高速、高剪断力を伴う過酷な塗工方法に対しても優れたレベリング性を有するフッ素系界面活性剤及びその組成物を提供することを目的とするものである。

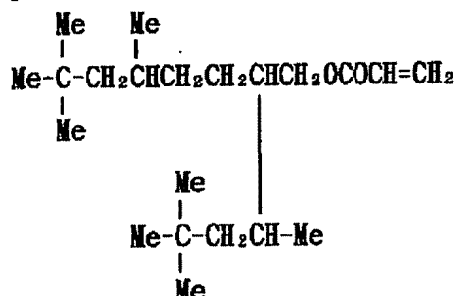
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを必須構成単位として重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤を塗料、レジスト等の各種コーティング組成物中に用いることにより、高速、高剪断力を伴う塗工方法であっても、消泡性に優れ且つ高度なレベリング性を発揮し、更に塗工後の皮膜にもリコート性、後加工適性を有することを見出し本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち本発明は、フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)を含有してなる共重合体からなるフッ素系界面活性剤であり、好ましくは単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基が、3級炭素または4級炭素を少なくとも1つ有し、より好ましくは3級炭素又は4級炭素が2つ以上含有し、好ましくは単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基の分岐部分の炭素数の合計が4以上であり、より好ましくは8以上であり、好ましくは単量体(B)が下記一般式で表される化合物であり、

【0010】

【化2】



【0011】好ましくはさらに共重合体の構成単位とし

て、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)、より好ましくはオキシエチレン及びオキシプロピレンの繰返し単位によって構成されるポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)及び/又は1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を使用し、好ましくは共重合体を構成する単量体(A)、(B)、(C)、(D)の各単量体の重量割合が、10~40/5~60/10~80/1~10であり、好ましくは共重合体の数平均分子量が、1,000以上200,000以下であるフッ素系界面活性剤を提供する。

【0012】また上記フッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とするコーティング用組成物、塗料用組成物及びレジスト組成物を提供する。

【0013】

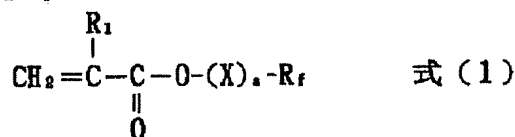
【発明の実施の形態】先ず本発明のフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)としては、分子中にエチレン性不飽和基とフッ素化アルキル基を有する化合物であれば特に制限はないが、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性、或いは重合反応性の観点からアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが適しており、具体的には下記式(1)で表されるフッ素化(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0014】尚、本発明において、各種コーティング組成物中の配合物とは、マトリックス樹脂、溶剤或いは溶媒の他目的とする用途における各種添加物に至る全ての配合物を意味する。また(メタ)アクリレートは、メタクリレート、アクリレート、フルオロアクリレート、塩素化アクリレートを総称するものとする。

【0015】即ち

【0016】

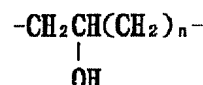
【化3】



【0017】【式中、R<sub>f</sub>は炭素数1~20のパーフロロアルキル基、または部分フッ素化アルキル基であり、直鎖状、分岐状、または主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等でも良く、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>、またはFであり、Xは2価の連結基で、具体的には-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、

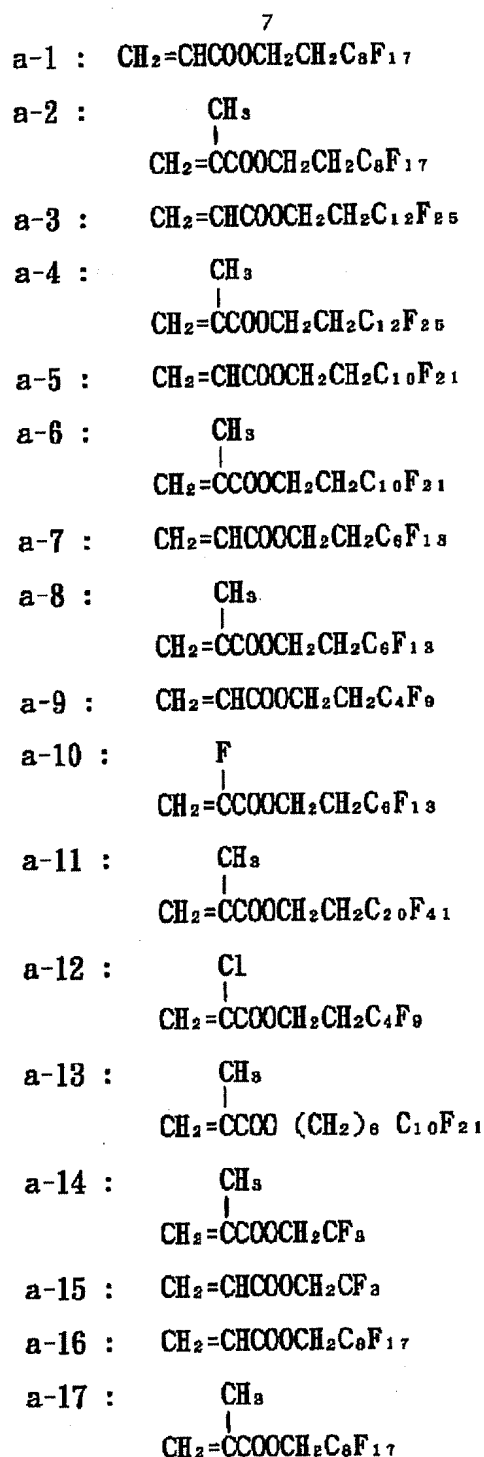
【0018】

【化4】

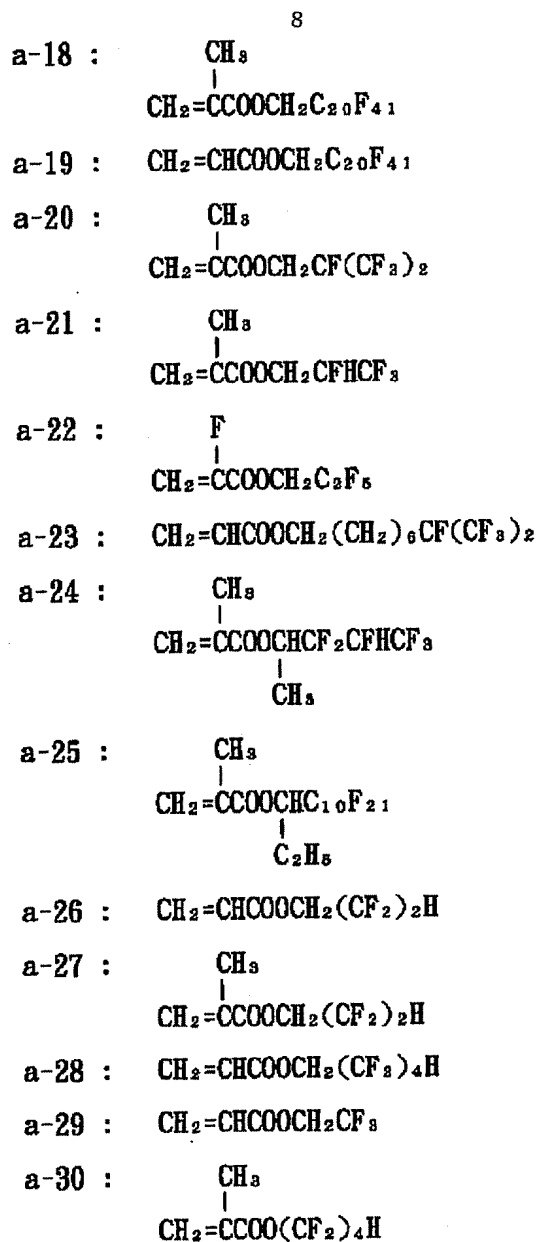


【0019】

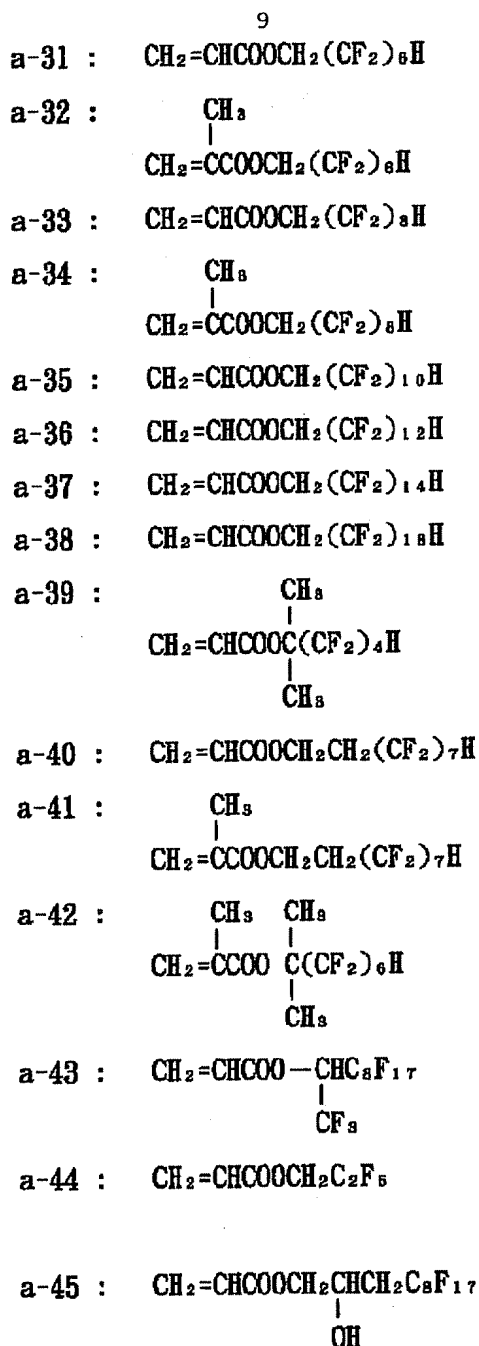
【化5】	$\begin{array}{c} 5 \\ -(\text{CH}_2)_n \text{NSO}_2- \\   \\ \text{R}_2 \end{array}$	(4)	特開平10-309455
【0020】	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\   \\ -(\text{CH}_2)_n \text{NCO}- \end{array}$	10	<p>【0029】等であり、aは0または1である。】にて表わされる化合物や、一般式</p> <p>【0030】</p> <p>【化13】</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_1\text{F}_{21+1} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_1\text{F}_{21+1} \end{array}$
【化6】			<p>【0031】の如き分子中にパーフロロアルキル基を複数個有する化合物〔式中、1は1～14の整数である。〕である。フッ素化アルキル基含有（メタ）アクリレート具体例としては、以下の如きものが挙げられる。</p> <p>【0032】</p> <p>【化14】</p>
【0021】（但し、nは1～10の整数であり、R <sub>2</sub> はHまたは炭素数1～6のアルキル基である。）			
【0022】			
【化7】	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
【0023】			
【化8】	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	20	
【0024】			
【化9】	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
【0025】			
【化10】	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	30	
【0026】			
【化11】	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}$	40	
【0027】または			
【0028】			
【化12】	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50	



[0033]  
[化15]

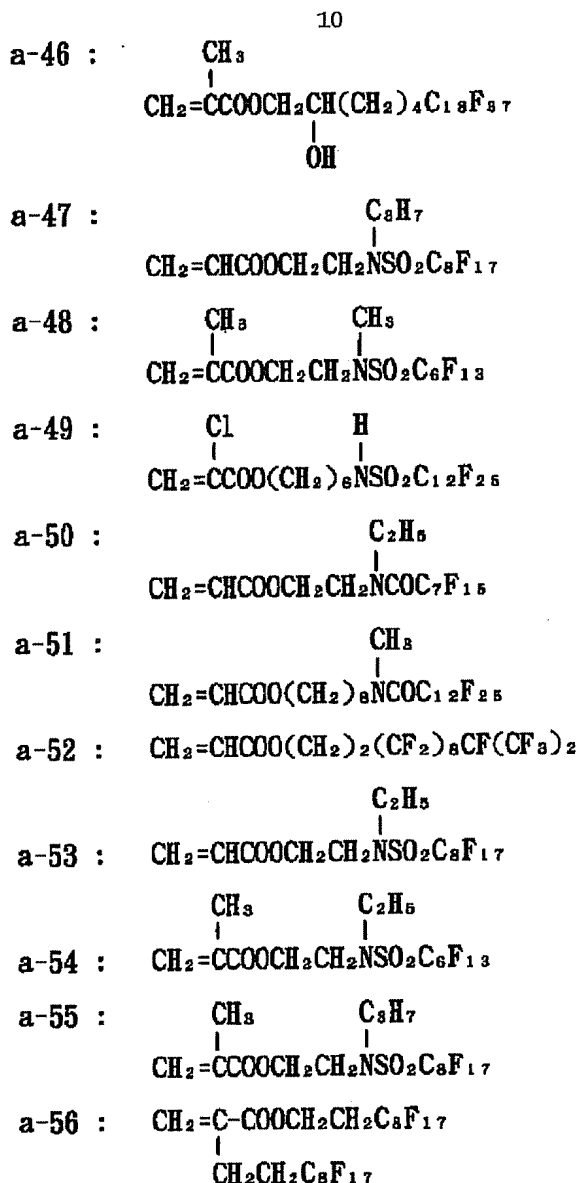


[0034]  
[化16]



【0035】

【化17】



【0036】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

40 【0037】本発明において、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体(A)は、本発明に係わるフッ素系界面活性剤を添加した配合物の静的表面張力を低下させ、基材に対する濡れ性、即ちレベリング性を向上させる上で、更には高速、高剪断力を伴う塗工方法に対してのレベリング性の指標となる動的表面張力を低下させる上で必須の単量体成分である。この成分が欠落すると、上記性能は劣悪なものとなり、結果として皮膚の均質性、平滑性が欠如する。

50 【0038】上記静的表面張力とは、白金板を用いてウィルヘルミー平板法で測定した表面張力を意味する。ま

た上記動的表面張力とは、二つの可動性の障壁を左右に動かすことによって表面積を変え、白金板を用いてウィルヘルミー平板法と同様の方法を用いる表面積変化法による表面張力を意味する。この動的表面張力の測定では、表面積を一定周期で変化させることにより、表面張力-面積のヒステリシス曲線を描き、これより得られた表面損失エネルギーを比較することにより各種界面活性剤の性能を解析することが可能である。

【0039】本発明者等は、各種塗工方法、とりわけスピンコーティング、スプレーコーティング等の高速、高剪断力を伴う塗工方法においては、該組成物の静的表面張力を低下させることもある程度は必要であるが、それよりもむしろ動的表面張力を低下させることの方が重要な因子であることを見出した。即ち、極めて優れた静的表面張力低下能を有するものの、動的表面張力低下能が低い界面活性剤を用いるよりは、たとえ静的表面張力低下能が低くても動的表面張力低下能に優れた界面活性剤を用いる方が、各種塗工方法にも対応できる高度なレベリング性を有することが見い出された。

【0040】本発明に係るコーティング組成物の静的表面張力および動的表面張力を低下させるため、ひいては高度なレベリング性を発現させるためには、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体(A)中のパーフロアルキル基または部分フッ素化アルキル基の炭素数が3以上であることが好ましく、6以上がより好ましい。

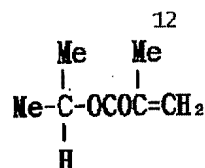
【0041】次に本発明に係るもう一つの必須構成成分である分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、特に制限されないが、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性、或いは重合反応性の観点から、エチレン性不飽和基としてアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが好ましい。

【0042】この様な分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)の具体例としては、以下の如き化合物が挙げられる。

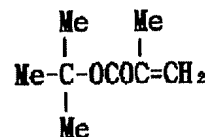
【0043】

【化18】

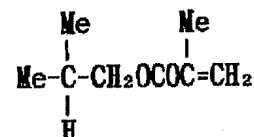
(b-1)



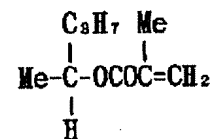
(b-2)



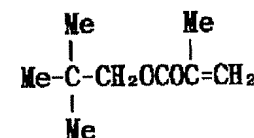
(b-3)



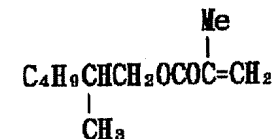
(b-4)



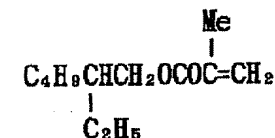
(b-5)



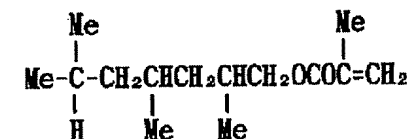
(b-6)



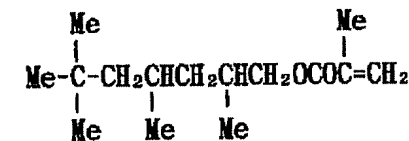
(b-7)



(b-8)



(b-9)



【0044】

【化19】

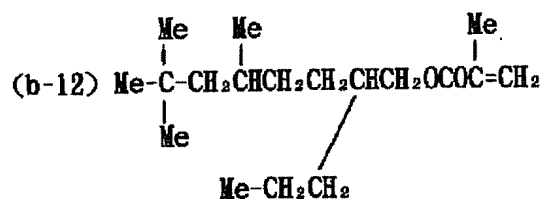
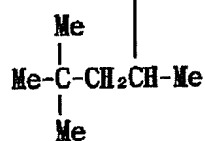
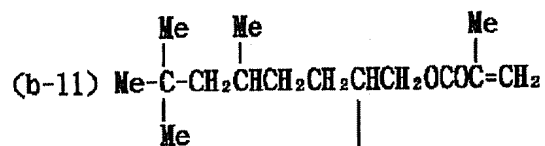
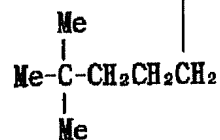
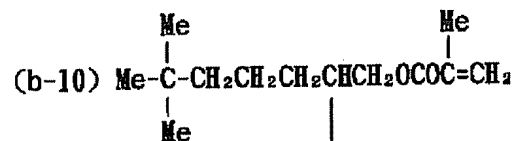


(8)

特開平10-309455

13

14

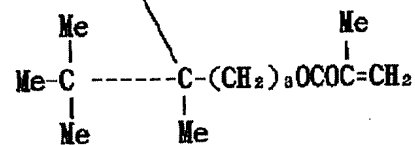


[0045]

[化20]

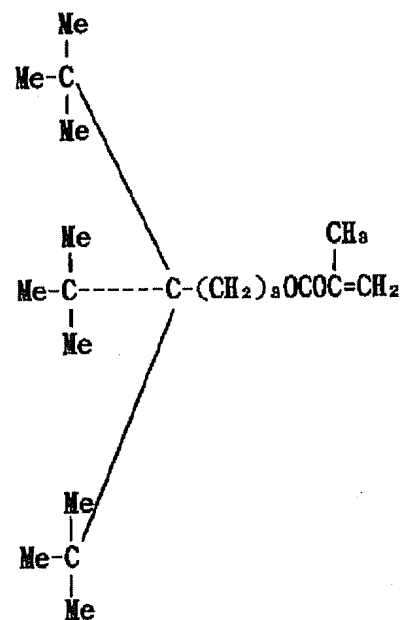
(b-13)

10



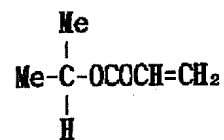
(b-14)

20



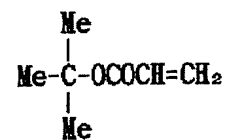
30

(b-15)



40

(b-16)



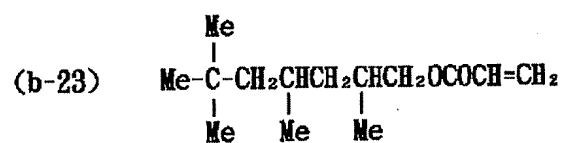
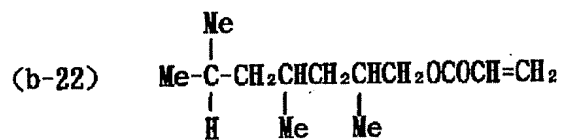
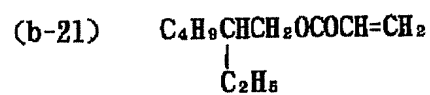
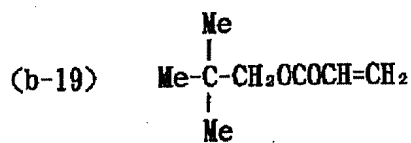
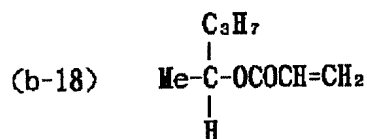
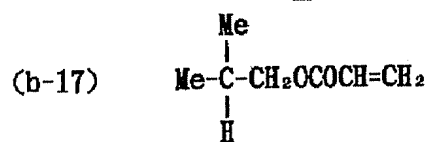
[0046]

[化21]

(9)

特開平10-309455

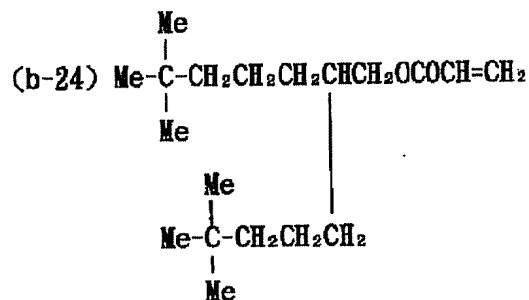
15



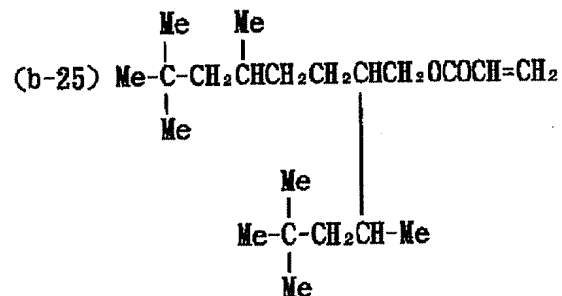
[0047]

[化22]

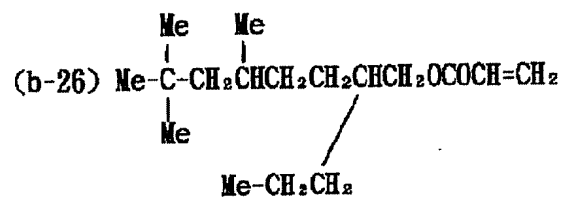
16



10



20

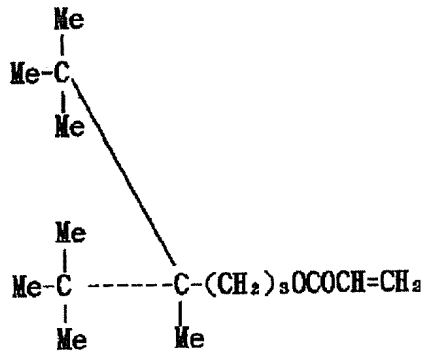


[0048]

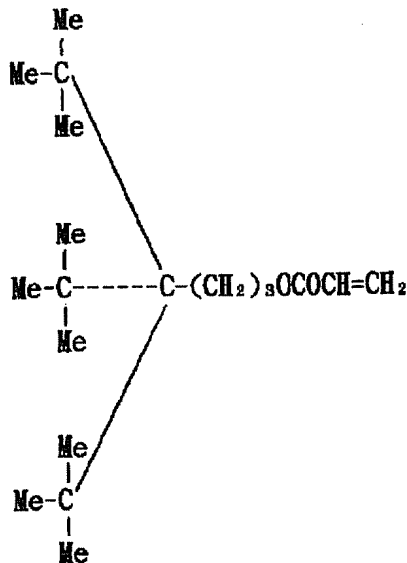
30 [化23]

17

(b-27)



(b-28)



【0049】但し、Meはメチル基を表わす。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0050】分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。また脂肪族炭化水素基は、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環族炭化水素基も含まれる。

【0051】本発明において、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、本発明に係わる配合物の起泡性を抑制することにより、コーティング時の作業性を向上させ、高速、高剪断力の伴うコーティング方法にも対応し得るための重要な成分である。さらに、これと共にフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と同様に、本発明に係わる配合物の静的および動的表面張力を低下させることにより、基材に対するレベリング性を向上させ、均質かつ平滑な皮膜の形成に寄与する。また、起泡性の抑制、レベリング性の向上による均質かつ平滑な皮膜の形成という観点から、分岐状脂肪族炭化水素基が少なくとも3級炭素または4級炭素を1つ含有することが好ましく、これらのい

18

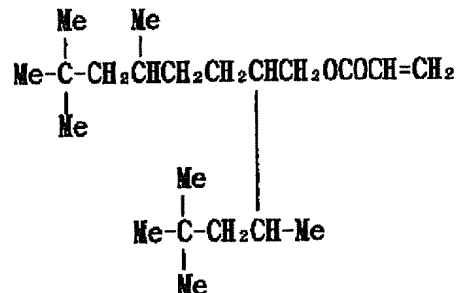
ずれかの炭素を2つ以上含有することがより好ましい。更に、分岐部分の炭素数の合計が4以上であることが好ましく、8以上がより好ましい。炭素数が4に満たないと、所望のレベリング性、及び消泡性が得られない。炭素数が4以上の単量体を用いることにより、優れたレベリング性、消泡性、後加工適性を発現する。

【0052】一方、一般に直鎖で且つ長鎖のアルキル基を含有する化合物を添加した組成物をコーティングした後の皮膜表面は、それを含有しない該組成物から成る皮膜に比較して撥水性が向上する。従って、リコート性、或いは現像等の後処理を行う場合には後処理液の濡れ性が低下することによる、著しい後処理効率の低下を引き起こしていた。

【0053】本発明者等は長鎖であっても末端が分岐した構造を有する化合物を用いることにより、上記問題を解決できることを見い出した。すなわち具体的には単量体として炭素数18の直鎖を有するn-ステアリルアクリレートを用いた場合は、動的表面張力が大きくなり、塗膜のレベリング性に多大な悪影響を与えるばかりでなく、塗工後皮膜の撥水性が高くなってしまい、リコート性、後処理工程に支障を来し、この様な工程を伴う用途には使用できない。しかしながら、同様に炭素数が18であっても側鎖が分岐しているイソステアリルアクリレートを用いれば、リコート性、後加工性を阻害することなく優れた消泡性並びにレベリング性を得ることが可能である。更に本発明者等の知見によれば、低気泡性及びレベリング性と、リコート性或いは後加工を両立させるためには、イソステアリル(メタ)アクリレートの中でも下記の一般式で表される化合物を用いることがより好ましい。

【0054】

【化24】



【0055】以上述べてきた本発明に係わる共重合体の必須構成単位であるフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを用いることにより生ずる効果は、それぞれ区別して表せるものではなく、フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素系骨格を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを共重合せしめ、フッ素化アルキル基と分岐状脂肪族炭化水素基とを同時に一分子中

に含ませることにより、従来の方法では困難であった消泡性、静的表面張力および動的表面張力を低下させることによる高度なレベリング性、リコート性或いは後加工性を兼備し得るのである。

【0056】従って、本発明の共重合体においてフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)若しくは分岐状炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)のどちらか一方が欠落したり、単量体(A)のみを必須構成成分とする共重合体と単量体(B)のみを必須構成成分とする共重合体を単に混合して用いても、本発明にいう、消泡性及び高度なレベリング性と、リコート性或いは後加工性を両立し得えない。

【0057】本発明に係る共重合体には、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、塗工後皮膜のリコート性或いは現像等の後加工性を向上させる目的から、さらに構成単位として、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)を含有させることも可能である。

【0058】ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)としては、分子中にエチレン性不飽和基とポリオキシアルキレン基を含む化合物であれば特に制限はない。エチレン性不飽和基としては、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性、或いは重合反応性の観点からアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが適している。

【0059】ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)の具体的化合物としては、重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ

(メタ)アクリル酸エステル(以後この表現はアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの両方を総称するものとする。)、若しくは末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。また、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体の市販品としては、新中村化学工業(株)社製NKエステルM-20G、M-40G、M-90G、M-230G、AM-90G、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、日本油脂(株)社製ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、PME-100、PME-200、PME-400、PME-4000、PP-1000、PP-500、PP-800、70PEP-350B、55PET-800、50POEP-800B、NKH-5050、AP-400、AE-350等が挙げられる。

【0060】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

【0061】このようなポリオキシアルキレン基含有単量体(C)は、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、塗工後皮膜のリコート性或いは現像等の後加工性を向上させる点では有効であるが、表面張力低下能という観点からは、本発明に係わる共重合組成物中ではマイナス要因である。本発明者等の知見によれば、組成物中の配合物との相溶性、リコート性或いは後加工性、表面張力低下能のバランスを考慮すると、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン及びオキシプロピレンの繰り返し単位によって構成される化合物であることがより好ましい。

【0062】オキシアルキレン基の繰り返し数は、本発明の界面活性剤の適用される系、即ち他の配合物の種類、目的とする塗工方法、後加工性等によって異なるが、1~100が好ましく、2~50がより好ましく、5~30が特に好ましい。一方本界面活性剤の起泡性を極力低くするためにはオキシエチレン、オキシプロピレンの末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた構造を有する単量体が好ましく、その中でもメチル基により封鎖された単量体が特に好ましい。

【0063】また本発明に係わる共重合体には、主に消泡性を向上させる観点から、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を含有させることが好ましい。上述したように、消泡性に関しては、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とフッ素化アルキル基含有単量体(A)とを共重合せしめることにより著効を示すが、高速、高剪断力を伴う塗工方法では不十分な場合、或いは共重合体中に分岐状脂肪族炭化水素骨格を有するエチレン性不飽和単量体(B)の導入量が多くなった場合、皮膜表面の撥水性が向上しリコート性若しくは後加工性に悪影響を及ぼすことがある。このような場合に、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を共重合体中に導入することが有効である。

【0064】1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)としては、特に制限はない。エチレン性不飽和基としては、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性或いは重合反応性の観点からアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが適している。

【0065】1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)の具体的化合物としては、重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとブ

ロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、若しくは末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、ペンタエリストールテトラアクリレート、ペンタエリストールテトラアクリレートが挙げられる。また市販品としては、新中村化学工業(株)社製NKエステル1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BG、HD、NPG、A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、APG-400、APG-700、A-BPE-4、701A、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-50、PDE-100、PDE-150、PDE-200、PDE-400、PDE-600、ADE-200、ADE-400等が挙げられる。

【0066】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。上記のエチレン性不飽和単量体(D)のうち、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、重合反応制御性の点からは、重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、若しくは末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステルが特に好ましい。

【0067】これらのエチレン性不飽和単量体(D)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。以上述べてきた本発明に係わる共重合体を構成する単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)、単量体(D)の割合は、本共重合体が配合される組成物中の配合物、目的とする物性のレベル、塗工方法等によっても異なるが、上述した目的とする物性である、高速、高剪断力を伴う塗工方法にも適用できる高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を全て満足させる上では、重量割合で(A)/

(B)/(C)/(D)=5~50/3~80/3~95/0~30の範囲にあることが好ましく、より好ましい範囲としては(A)/(B)/(C)/(D)=10~40/5~60/10~80/1~10であり、特に

好ましい範囲としては(A)/(B)/(C)/(D)=15~25/10~40/20~60/3~8である。

【0068】本発明に係わる共重合体の割合が上記範囲内にあれば、目的とする物性を達成できるが、この範囲を逸脱すると高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を全て満足できなくなり、目的に合致した界面活性剤としての実用性を失う。

【0069】また、本発明に係わる共重合体には、単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)、単量体(D)以外にも、それ以外のエチレン性不飽和単量体(E)を共重合成分として導入することが可能である。

【0070】エチレン性不飽和単量体(E)は、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、重合反応性、コストを考慮したり、或いは更なる消泡性、高度なレベリング性の向上など、目的に応じて適宜導入されるものである。この様なエチレン性不飽和単量体(E)としては、特に制限はなく公知公用の化合物であれば何れでも使用できる。具体的には、スチレン、核置換スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル等の脂肪酸ビニル、また $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、即ちアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の一価ないし二価のカルボン酸、また $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体として、アルキル基の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(以後この表現はアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの両方を総称するものとする。)、即ち(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ドデシル、ステアシルエステル等、また(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のヒドロキシアルキルエステル、即ち2-ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル等が挙げられる。

【0071】また(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のアミノアルキルエステル、即ちジメチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル等、また(メタ)アクリル酸の、炭素数が3~18のエーテル酸素含有アルキルエステル、例えばメトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、メトキシプロピルエステル、メチルカルビルエステル、エチルカルビルエステル、ブチルカルビルエステル等、更に橋状結合含有モノマーとしては、例えばジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等、また

アルキル炭素数が1～18のアルキルビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等、(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル、即ちグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等、またサートマー社製スチレンマクロモノマー4500、東亜合成(株)社製AA-6、AN-6等の各種マクロモノマーが挙げられる。

【0072】更にγ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン等のシランカップリング基含有単量体、そして分子中に極性基、とりわけアニオン性基や水酸基を含有するモノマーとして、アクリル酸、メタアクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、部分スルホン化スチレン、モノ(アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(メタクリロキシエチル)アシッドホスフェート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、更にヒンダードアミノ基を有するバルキーな(メタ)アクリル酸エステルである1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジニル(メタ)アクリレート、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0073】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係わる単量体(A)、(B)、(C)、(D)以外のエチレン性不飽和単量体(E)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

【0074】単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)、単量体(D)とそれ以外のエチレン性不飽和単量体(E)との共重合割合は、本共重合体が配合される組成物中の配合物、目的とする物性のレベル、塗工方法等によっても異なるが、重量割合で、 $[(A) + (B) + (C) + (D)] / (E) = 20/80 \sim 100/0$ の範囲内であることが好ましく、より好ましい範囲としては $[(A) + (B) + (C) + (D)] / (E) = 50/50 \sim 97/3$ 、特に好ましい範囲としては $[(A) + (B) + (C) + (D)] / (E) = 70/30 \sim 95/5$ である。

【0075】単量体(A)、(B)、(C)、(D)とそれ以外のエチレン性不飽和単量体(E)との割合が上記範囲内から逸脱すると、目的とする高度なレベリング性、消泡性、リコート性或いは後加工性の物性の内、何れかを満足できなくなり実用性を失う。

【0076】本発明に係わる共重合体の製造方法には何ら制限はなく、公知の方法、即ちラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶

液重合法、塊状重合法、更にエマルジョン重合法等によって製造できるが、特にラジカル重合法が簡便であり、工業的に好ましい。

【0077】この場合重合開始剤としては、当業界公知のものを使用することができ、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、 $Mn(acac)_3$ 等の金属キレート化合物、リビングラジカル重合を引き起こす遷移金属触媒等が挙げられる。

【0078】更に必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、更にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基含有チオール化合物を連鎖移動剤等の添加剤を使用することができる。

【0079】また光増感剤や光開始剤の存在下での光重合あるいは放射線や熱をエネルギー源とする重合によっても本発明に係るフッ素系のランダムもしくはブロック共重合体を得ることができる。

【0080】重合は、溶剤の存在下又は非存在下のいずれでも実施できるが、作業性の点から溶剤存在下の場合の方が好ましい。溶剤としては、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類及びそのエステル類、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフロロオクタン、パーフロロトリ-n-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類等が挙げられ、これらのいずれも使用できる。

【0081】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係わる

共重合体の分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で $M_n = 1,000 \sim 200,000$ が好ましく、組成物中の配合物との相溶性を良好に保ち、高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を発揮させるためには、 $1,000 \sim 100,000$ がより好ましく、更に $2,500 \sim 50,000$ が特に好ましい。共重合体の分子量が $1,000$ 未満の場合は、組成物中の他の配合物との相溶性は良好であるが、高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を全て満足させることが困難であり、逆に分子量が $200,000$ を越えると、組成物中の配合物との相溶性が欠如する。

【0082】本発明に係わるフッ素系界面活性剤は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。また、組成物中の配合物との相溶性向上等の目的により、公知公用の炭化水素系、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤を併用することも可能である。

【0083】本発明に係わるフッ素系界面活性剤を用いれば、高速、高剪断力を伴う塗工方法においても、起泡を抑制し、高度なレベリング性を発現させると共に、塗工後の皮膜表面の撥水性も抑制されているため、リコート性若しくは現像等の後加工性をも可能にするコーティング組成物を提供することが可能である。この様なコーティング組成物としては特に制限はないが、有用なコーティング組成物として、例えば各種塗料用組成物とフォトレジスト用組成物が挙げられる。

【0084】まず塗料用組成物についてであるが、従来より塗料用組成物には、コーティング時のレベリング性を向上させるため、各種レベリング剤が使用されており、中でも表面張力低下能が低くレベリング効果の高いフッ素系界面活性剤がレベリング剤として用いられている。しかしながら、フッ素系界面活性剤を用いると塗工後の皮膜表面の撥水、撥油性が向上するため、リコートが困難となり使用できる用途が限られていた。この様な観点から、高度なレベリング性、消泡性とリコート性を併せ持つ本発明に係わるフッ素系界面活性剤を塗料用組成物中に配合することは有効である。

【0085】本発明に係わるフッ素系界面活性剤を塗料用組成物中に添加する割合は、適用される系、目的とする物性、塗工方法、コスト等により異なるが、塗料用組成物に対して $0.0001 \sim 20\%$ が好ましく、より好ましくは $0.001 \sim 10\%$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 7\%$ である。

【0086】適用される塗料としては、特に制限はなく、天然樹脂を使った塗料、例えば石油樹脂塗料、セラック塗料、ロジン系塗料、セルロース系塗料、ゴム系塗料、漆、カシュー樹脂塗料、油性ビヒクル塗料等、また、合成樹脂を使った塗料、例えばフェノール樹脂塗料、アルキッド樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗

料、アミノ樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、シリコン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料等が挙げられ、特にこれらに限定されるものではない。

【0087】これらの塗料は水系、溶剤系、非水分散系、粉体系等の何れの形態でも適用でき、溶剤若しくは分散媒にも特に制限はない。溶剤、分散媒の具体例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のエーテル類、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフロロオクタン、パーフロロトリ-*n*-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類が挙げられる。

【0088】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。また、これら塗料中には必要に応じて、顔料、染料、カーボン等の着色剤、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム等の無機粉末、高級脂肪酸、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(テトラフロロエチレン)、ポリエチレン等の有機微粉末、更に耐光性向上剤、耐候性向上剤、耐熱性向上剤、酸化防止剤、増粘剤、沈降防止剤等の各種充填剤を適宜添加することが可能である。

【0089】更に、塗工方法についても公知公用の塗工方法であれば何れでも使用でき、例えばロールコーター、静電塗装、バーコーター、グラビアコーター、ナイフコーター、ディッピング塗布、スプレー塗布等の方法が挙げられる。

【0090】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。次にフォトレジスト用組成物についてであるが、通常半導体素子フォトリソグラフィにおいては、フォトレジスト用組成物を高剪断力の伴うスピンコーティングによって、厚さが $1 \sim 2 \mu m$ 程度になる様にシリコンウエハーに塗布するのが一般的である。この際、塗布膜厚が振れたり、一般にストリェーションと称される塗布ムラが発生すると、パターン直線性や再現性が低下し、目的とする精度を有するレジストパターンが得られないという問題が生じる。半導体素子の高集積化に伴ってレジストパターンの微細化が進む現在、塗布膜厚の振れやストリェーションの発生を抑えることが重要な課題となっている。また近年、半導体素子の生産性向上等の観点から、シリコンウエハーの6インチから8インチへという大口径化、もし

くはそれ以上への大口径化が進んでいるが、この大口径化に伴って、前記塗布膜厚の振れやストリエーションの発生の抑制が、極めて大きな課題となっている。更にフォトリソスト用組成物を塗布した後は現像工程を伴うため、その際の現像液の濡れ性ということも重要な因子である。

【0091】このような問題点に鑑み、高度なレベリング性、消泡性と現像等の後加工性向上という観点からは、本発明に係わるフッ素系界面活性剤は各種フォトリソスト用組成物に用いることが有用である。

【0092】本発明に係るフォトリソスト組成物は、上記フッ素系界面活性剤と公知公用のフォトリソスト剤とから成るものである。本発明に係るフッ素系界面活性剤との組み合わせが可能なフォトリソスト剤としては、公知公用のものであれば何等制限無く使用することが可能である。

【0093】通常フォトリソスト剤は、(1)アルカリ可溶性樹脂と(2)放射線感応性物質(感光性物質)と(3)溶剤、そして必要に応じて(4)他の添加剤とからなる。

【0094】本発明に用いられる(1)アルカリ可溶性樹脂としては、レジストのパターン化時に使用する現像液を構成するアルカリ性溶液に対して可溶の樹脂であれば何等制限無く使用することが可能であり、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、フロログリシノール、ハイドロキノン等の芳香族ヒドロキシ化合物及びこれらのアルキル置換またはハロゲン置換芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド化合物とを縮合して得られるノボラック樹脂、*o*-ビニルフェノール、*m*-ビニルフェノール、*p*-ビニルフェノール、 $\alpha$ -メチルビニルフェノール等のビニルフェノール化合物及びこれらのハロゲン置換化合物の重合体または共重合体、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸系またはメタアクリル酸系重合体もしくは共重合体、ポリビニルアルコール、更に前記各種樹脂の水酸基の一部を介してキノンジアジド基、ナフトキノンジアジド基、芳香族アジド基、芳香族シンナモイル基等の放射性線感応性基を導入した変性樹脂を挙げることができ、これらの樹脂を併用することも可能である。

【0095】この他アルカリ可溶性樹脂としては、特開昭58-105143号公報、特開昭58-203434号公報、特開昭59-231534号公報、特開昭60-24545号公報、特開昭60-121445号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭61-260239号公報、特開昭62-36657号公報、特開昭62-123444号公報、特開昭62-178562号公報、特開昭62-284354号公報、特開昭63-24244号公報、特開昭63-113451号

公報、特開昭63-220139号公報、特開昭63-98652号公報、特開平2-125260号公報、特開平3-144648号公報、特開平2-247653号公報、特開平4-291258号公報、特開平4-340549号公報、特開平4-367864号公報、特開平5-113666号公報、特開平6-186735号公報、USP第3,666,473号明細書、USP第4,115,128号明細書、USP第4,173,470号明細書、USP第4,526,856号明細書等や、また更に成書、米澤輝彦「PS版概論」印刷学会出版部(1993)に記載されている公知公用のものを挙げることができ、これらを使用することが可能である。

【0096】更にアルカリ可溶性樹脂としては、分子中にカルボン酸やスルホン酸等の酸性基を含むウレタン樹脂を用いることが可能であり、またこれらのウレタン樹脂を上記アルカリ可溶性樹脂と併用することも可能である。またアルカリ可溶性樹脂としては、2種以上の異なる種類のものを混合して使用しても良い。

【0097】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係る(2)放射性感応性物質(感光性物質)としては、公知慣用のものであれば何等制限無く使用することが可能であり、前記アルカリ可溶性樹脂と混合し、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光、X線、電子線、イオン線、分子線、 $\gamma$ 線等を照射することにより、アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を変化させる物質であれば何等制限なく使用することが可能である。

【0098】好ましい放射線感応性物質としては、キノンジアジド系化合物、ジアゾ系化合物、ジアジド系化合物、オニウム塩化合物、ハロゲン化有機化合物、ハロゲン化有機化合物/有機金属化合物の混合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物、そして特開昭59-152号公報に記載されているポリ(オレフィンスルホン)化合物等が挙げられる。

【0099】キノンジアジド系化合物の具体例としては、例えば1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、その他1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライド等が挙げられる。

【0100】ジアゾ化合物としては、*p*-ジアゾジフェ

10

20

30

40

50



ニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えばヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応性生物であるジアゾ樹脂無機塩、USP第3,300,309号明細書に記載されている様な、前記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。

【0101】アジド化合物並びにジアジド化合物の具体例としては、特開昭58-203438号公報に記載されている様なアジドカルボン酸、ジアジドベンザルメチルシクロヘキサノン類及びアジドシンナミリデンアセトフェノン類、日本化学会誌No. 12, p1708-1714 (1983年) 記載の芳香族アジド化合物または芳香族ジアジド化合物等が挙げられる。

【0102】ハロゲン化有機化合物としては、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限は無く、各種の公知化合物の使用が可能であり、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素系化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素系化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物等の各種化合物、更に例えばトリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブロモ-3-クロロプロピル)ホスフェート、クロロテトラブロモメタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロデカン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビス(ブロモエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラクロロビスフェノールA、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン等のハロゲン系難燃剤として使用されている化合物、そしてジクロロフェニルトリクロロエタン等の有機クロロ系農薬として使用されている化合物も挙げられる。

【0103】有機酸エステル具体例としては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。有機酸アミド具体例としては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド等が挙げられる。更に有機酸イミド具体例としては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド等が挙げられる。

【0104】この他本発明に係る放射線感応性物質とし

て、特開昭58-105143号公報、特開昭58-203434号公報、特開昭59-231534号公報、特開昭60-24545号公報、特開昭60-121445号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭61-260239号公報、特開昭62-36657号公報、特開昭62-123444号公報、特開昭62-178562号公報、特開昭62-284354号公報、特開昭63-24244号公報、特開昭63-113451号公報、特開昭63-220139号公報、特開昭63-98652号公報、特開平2-125260号公報、特開平3-144648号公報、特開平2-247653号公報、特開平4-291258号公報、特開平4-340549号公報、特開平4-367864号公報、特開平5-113666号公報、特開平6-186735号公報、USP第3,666,473号明細書、USP第4,115,128号明細書、USP第4,173,470号明細書、USP第4,526,856号明細書等に記載の公知公用のものを使用することが可能である。また放射線感応性物質としては、2種以上の異なる種類のものを使用しても良い。

【0105】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。フォトレジスト組成物において、放射線感応性物質の配合割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して1~100重量部であり、好ましくは3~50重量部である。

【0106】本発明において、前記アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を調節する目的から、必要に応じて酸架橋性化合物を使用することが可能である。本発明において、酸架橋性化合物とは、前記放射線の照射下で酸を生成可能な化合物の存在下で照射時に架橋し、放射線の照射部のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を低下させる物質をいい、このような性質を有する公知慣用の物質であれば何等制限なく使用することが可能である。その中でも、C-O-R基(ここでRは水素原子またはアルキル基である)を分子中に有する化合物、あるいはエポキシ基を有する化合物が好ましい。

【0107】C-O-R基を有する化合物の具体例としては、例えば特開平2-247653号公報や特開平5-113666号公報等に記載されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテルメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール系化合物等が挙げられる。酸架橋性化合物として、2種以上の異なる種類のものを混合し使用しても良い。またフォトレジスト組成物において、酸架橋性化合物の配合割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1~100重量部が好ましく、1~50重量部がより好ましい。酸架橋性化合物が0.1重量部

未満であると、レジストパターン形成が困難になり、逆に100重量部を越えると現像残が発生することがある。

【0108】溶剤(3)としては、公知慣用のものを何等制限無く使用することが可能である。すなわち、従来、フォトレジスト剤をシリコンウエハーに塗布する際、塗布性の向上、ストリーションの発生防止、現像性の向上のために、特開昭62-36657号公報、特開平4-340549号公報、特開平5-113666号公報等に記載されている様に、様々な溶剤組成が提案されているが、本発明に係るフッ素系界面活性剤を使用すれば、この様なやっかいな溶剤調整をしなくても、公知慣用の溶剤の使用により、優れた塗布性、ストリーションの発生防止、液中パーティクルの発生防止、泡の抱き込みの低減化、現像時の現像液の塗れ性向上に伴う優れた現像性を得ることが可能となる。また近年、人体への安全性の観点から、従来フォトレジスト剤に使用されてきたエチルセロソルブアセテート等の様な溶剤から、乳酸エチル等の安全性の高い溶剤が使用される様になり、塗布性やストリーションの発生防止によりきめ

細かな注意が必要となっているが、本発明に係るフッ素系界面活性剤を使用すれば、この様な問題点も払拭できるという利点がある。それ故、本発明に係るフォトレジスト組成物においては、従来にもまして広範囲な溶剤を選択することが可能である。

【0109】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ブチロラクトン等のケ

ロビオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のジエチレングリコール類、トリクロロエチレン、フロン溶剤、HCFC、HFC等のハロゲン化炭化水素類、パーフロオクタン等の様な完全フッ素化溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルアセチアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセチアミド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤等を挙げることができ、

【0110】成書「溶剤ポケットハンドブック」(有機合成化学協会編、オーム社)に記載されている溶剤や、特開昭58-105143号公報、特開昭58-203434号公報、特開昭59-231534号公報、特開昭60-24545号公報、特開昭60-121445号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭61-260239号公報、特開昭62-36657号公報、特開昭62-123444号公報、特開昭62-178562号公報、特開昭62-284354号公報、特開昭63-24244号公報、特開昭63-113451号公報、特開昭63-220139号公報、特開昭63-98652号公報、特開平2-125260号公報、特開平3-144648号公報、特開平2-247653号公報、特開平4-291258号公報、特開平4-340549号公報、特開平4-367864号公報、特開平5-113666号公報、特開平6-186735号公報、USP第3,666,473号明細書、USP第4,115,128号明細書、USP第4,173,470号明細書、USP第4,526,856号明細書等に記載されている公知公用の溶剤等を挙げることができ、これらを使用することが可能である。本発明に係るフォトレジスト剤の溶剤としては、2種以上の異なる溶剤を混合して使用することも可能である。

【0111】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係るフォトレジスト組成物において、溶剤の配合割合はフォトレジスト組成物を基板に塗布する際の必要膜厚と塗布条件に応じて適宜調整が可能であるが、一般的にはアルカリ可溶性樹脂と放射線感応性物質とを合計したもの10

0重量部に対して10~10,000重量部であり、好ましくは50~2,000重量部である。

【0112】また本発明において、本発明に係るフッ素系界面活性剤の配合割合はフォトレジスト組成物を基板に塗布する際の必要膜厚と塗布条件や、使用する溶剤の種類に応じて適宜調整が可能であるが、通常アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.0001~5重量部であり、好ましくは0.0005~1重量部である。

【0113】本発明に係るフォトレジスト組成物において、フッ素系界面活性剤の存在は極めて重要であり、該フッ素系界面活性剤が欠落すると、優れた塗布性、ストリーションの発生防止、液中パーティクルの発生防止、泡の抱き込みの低減化、現像時の現像液の塗れ性向上に伴う優れた現像性を発現する上で支障を来すことになる。

【0114】本発明に係るフォトレジスト組成物において、必要に応じて公知慣用の界面活性剤、保存安定剤、顔料、染料、蛍光剤、発色剤、可塑剤、増粘剤、チクソ剤、樹脂溶解抑制剤、シランカップリング剤等の密着性強化剤等を添加することが可能であることは言うまでもない。

【0115】本発明に係るフォトレジスト組成物の塗布方法としては、スピンコーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、グラビアコーティング等、公知慣用の塗布方法を広く使用することが可能である。

【0116】本発明に係るフッ素系界面活性剤は、さらにはハロゲン化写真感光材料の製造、平版印刷版の製造、カラーフィルター用材料等の液晶関連製品の製造、PS版の製造、その他のフォトファブリケーション工程等の単層、あるいは多層コーティング組成物に用いられる各種樹脂ヘレベリング剤として添加することもできる。添加することによりピンホール、ゆず肌、塗りムラ、ハジキ等の無い優れた平滑性を発現する。

【0117】また更にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の汎用プラスチックからPPS、PBT等のエンジニアリングプラスチック、更には熱可塑性エラストマーの基礎物性を低下させずに得られた成形物の表面にこれまでにない非粘着性、低摩擦性、撥水撥油性、防汚性等の性能を発現させる樹脂改質剤としても使用することが可能である。

【0118】

【実施例】以下に本発明に係る具体的な合成例、実施例を挙げ本発明をより詳細に説明するが、本具体例等によ

って発明が何等限定されるものではないことは勿論である

#### 合成例1

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えたガラスフラスコにフッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレート単量体(a-1)19重量部、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(b-25)30重量部、分子量400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体を側鎖にもつモノアクリレート化合物 39重量部、テトラエチレングリコールの両末端がメタクリレート化された化合物 4重量部、メチルメタクリレート 8重量部、そしてイソプロピルアルコール(以下、IPAと略す)350重量部を仕込み、窒素ガス気流中、還流下で、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略す)1重量部と、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン10重量部を添加した後、85℃にて7時間還流し重合を完成させた。

【0119】この重合体のゲルパーミエーショングラフ(以後GPCと略す)によるポリスチレン換算分子量はMn=5,500であった。この共重合体をフッ素系界面活性剤1とする。

#### 【0120】合成例2~17

各種フッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレート単量体(A)と側鎖が分岐している脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)、ポリオキシエチレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体

(D)、及び(A)、(B)、(C)、(D)以外のエチレン性不飽和単量体(E)、連鎖移動剤とを表-1及び表-2に示す割合で用いた以外は合成例1と同様にしてフッ素系共重合体を得た。それらの重合体の分子量測定の結果を表-1及び表-2に記した。尚、表-1及び表-2中の各原料の仕込比は重量部で、原料の記号は本文に掲載した化合物を示している。

#### 【0121】合成例18

3-メタクリロキシプロピルトリストリメチルシロキシシラン(分子量422)を12重量部用い、それ以外の単量体、及び連鎖移動剤とを表-2に示す割合で用いた以外は合成例1と同様にしてフッ素系共重合体を得た。それらの重合体の分子量測定の結果を表-2に記した。尚、表-1及び表-2中の各原料の仕込比は重量部で、原料の記号は本文に掲載した化合物を示している。

#### 【0122】

【表1】

合成例	アッ系系 重合体	(A) (部)	(B) (部)	(C)	(部)	連鎖移動剤 (部)	重合剤 (部)	分子量Mn
1	1	a-1 19	b-25 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	ラウリル メルカプ タン 10	IPA 350	5,500
2	2	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	35 48	ラウリル メルカプ タン 10	IPA 350	5,000
3	3	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	53 48	ラウリル メルカプ タン 10	IPA 350	12,000
4	4	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	—	IPA 350	170,000
5	5	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	ラウリル メルカプ タン 12	IPA 350	1,400
6	6	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	64 48	ラウリル メルカプ タン 10	IPA 350	4,800
7	7	"	"	分子重約500の末端をメチル基でキャップされた ポリエチレンオキシドを側鎖にもつメタクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	28 1048	ラウリル メルカプ タン 10	IPA 350	4,200
8	8	"	"	分子重約400のポリエチレンオキシドを側鎖にもつ アクリレート 1,4-ブチレンジカルビニルメタクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 1548	ラウリル メルカプ タン 10	IPA 350	6,100
9	9	"	b-21 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	ラウリル メルカプ タン 10	IPA 350	6,000

[0123]

[表2]

合成例	フッ素系 重合体	(A) (部)	(B) (部)	(C)	連鎖移動剤 (部)	重合 開始剤 (部)	溶剤 (部)	分子量Mn
10	10	"	b-16 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	9,600
11	11	a-47 19	b-25 30	分子重約400のポリエチレンオキシドを鎖鎖にもつアクリレート 分子重約400のポリプロピレンオキシドを鎖鎖にもつアクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	5,200
12	12	a-1 19	b-15 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	8,600
13	13	" 19	—	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,800
14	14	" 19	—	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	7,700
15	15	—	b-25 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	9,800
16	16	a-1 25	b-25 40	テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	14,000
17	17	" 40	" 60	—	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,100
18	18	" 18	—	3-メタクリロキシプロピルトリスリメチルシリロキシシラン(分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	3,500

## 【0124】実施例1

以下に示す4種類の塗料に対して、合成例1のフッ素系共重合体を樹脂固形分に対して0.5%添加し、その塗料用樹脂液、及び以下に示す各々の条件にて得られた塗膜表面について、以下の様な評価を実施した。尚、以下の条件で得られた塗膜の膜厚はすべて30 $\mu$ mであった。

(塗料の種類と塗膜作成方法)

## ①アクリル常乾塗料

アクリディック A-181 (大日本インキ化学工業株式会社製)を用い、バーコーターにて鋼板 (SPCC-SB) に塗布後、室温にて1週間放置することにより評価用塗膜を得た。

## ②二液アクリルウレタン塗料

アクリディック A-801-P、及び硬化剤としてバーノック DN-980 (いずれも大日本インキ化学工業株式会社製)を用い、バーコーターにて鋼板 (SPCC-SB) に塗布後、80℃にて20分間の加熱処理を行い、評価用塗膜を得た。

## ③焼き付けアクリルメラミン塗料

アクリディック A-465及びスーパーベッカミン L-117-60 (いずれも大日本インキ化学工業株式会社製)を用い、鋼板 (SPCC-SB) にスプレー吹き付けによりコーティングした後、150℃にて30分間焼き付けを行い、評価用塗膜を得た。

## ④焼き付けアルキッドメラミン塗料

ベッコゾール WB-703、及びスーパーベッカミン L-117-60 (いずれも大日本インキ化学工業株

式会社製)を用い、鋼板(SPCC-SB)にスプレー吹き付けによりコーティングした後、150℃にて30分間焼き付けを行い、評価用塗膜を得た。

【0125】以上のようにして得られた塗膜表面について、以下の様な項目について評価した。また上述の4種の塗料用樹脂液についても以下の様な評価を実施した。

＜試験方法及び評価基準＞

(1) 泡立ち性

得られた塗料用樹脂液50ccを、100ccの密栓付きサンプル瓶に採取し、30cmの振幅で1秒間に2回の割合で50回浸透し、静置後の気泡の状況を確認した。

【0126】

○：静置と共に気泡が消滅する。

△：静置開始後、1分後には気泡が消滅している。

×：静置開始後、1分後でも気泡が存在している。

(2) レベリング性

得られた塗膜表面のレベリング性について、その平滑性、ハジキの有無等の観点より目視にて評価した。

【0127】

○：塗りむら、ハジキが全くない。

△：塗りむらは殆どないが、ハジキが塗膜表面に観察される。

×：塗りむらが観察され、さらにハジキが観察される。

(3) リコート性

得られた塗膜表面に1mm角で100マスの碁盤目をカッターナイフで作成し、セロテープ(登録商標)剥離試験を行った。評価は100マス中の剥離しなかったマス数にて表示した。

【0128】実施例2～14

フッ素系共重合体として合成例2～12、合成例16、及び17を用いた以外は上記実施例1と全く同様にして得られた塗膜、及び塗料用樹脂液を用い、評価についても実施例1と同様に行った。

【0129】比較例1

フッ素系共重合体を添加しなかった以外は上記実施例1と全く同様にして得られた塗膜、及び塗料用樹脂液を用い、評価についても実施例1と同様に行った。

【0130】比較例2～9

合成例13～15、及び合成例18のフッ素系共重合体、合成例14と15の50/50(重量比)混合物、もしくは市販のフッ素系界面活性剤を用いた以外は上記実施例1と全く同様にして得られた塗膜、及び塗料用樹脂液を用い、評価についても実施例1と同様に行った。

【0131】以上の評価結果を表-3及び表-4に示す。

【0132】

【表3】

実施例	フッ素系 共重合体	アクリル常乾塗料			二液アクリルウレタン塗料			焼き付けアクリルメラミン塗料			焼き付けアルキッドメラミン塗料		
		泡立ち性	パブリック性	耐水性	泡立ち性	パブリック性	耐水性	泡立ち性	パブリック性	耐水性	泡立ち性	パブリック性	耐水性
1	1	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100
2	2	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100
3	3	○	○	99	○	○	100	○	○	99	○	○	100
4	4	○	△	99	○	△	100	○	○	100	○	○	100
5	5	○	△	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100
6	6	△	○	100	△	○	100	○	○	100	△	○	100
7	7	△	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100
8	8	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100
9	9	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100
10	10	○	○	100	○	△	100	○	○	100	○	△	100
11	11	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100
12	12	△	△	100	△	△	100	○	○	100	○	○	100

実施例	フッ素系 共重合体	アクリル骨格塗料			二液アクリルウレタン塗料			焼き付けアクリルメラミン塗料			焼き付けアキッドメラミン塗料		
		泡立ち性	PA*PPG*性	UV*性	泡立ち性	UV*PPG*性	UV*性	泡立ち性	UV*PPG*性	UV*性	泡立ち性	UV*PPG*性	UV*性
13	16	○	○	100	○	△	100	○	△	100	○	△	100
14	17	○	△	100	△	△	100	○	△	100	○	△	100
比較例1	-	○	×	100	○	×	100	○	×	100	○	×	100
比較例2	13	×	○	80	×	○	77	×	○	85	×	○	83
比較例3	14	×	×	95	×	×	94	×	△	91	×	△	96
比較例4	15	×	×	94	×	×	88	×	△	90	×	△	89
比較例5	18	△	○	100	△	○	100	△	○	100	△	○	100
比較例6	14, 15の 混合物	△	×	88	△	×	90	×	×	85	×	×	86
比較例7	MA*TPP* F-177	×	×	90	×	×	92	×	×	91	×	△	90
比較例8	MA*TPP* F-179	△	△	49	△	×	52	△	△	61	△	△	64
比較例9	707-F* FC-430	×	△	76	×	△	81	×	△	83	×	△	77

【0134】メガファック F-177、F-179は大日本インキ化学工業株式会社製のフッ素系界面活性剤である。フロラード FC-430は、住友スリーエム株式会社製のフッ素系界面活性剤である。

【0135】実施例15～31、比較例10～22  
2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとo-ナフトキシジアジド-5-スルホンクロライドとの縮合物27重量部と、クレゾールとホルムアルデヒドとを縮合してなるノボラック樹脂100重量部を乳酸エチル400重量部に溶解して溶液を調整し、これに合成例1～18のフッ素系共重合体、合成例14と15の50/50

(重量比)混合物、もしくは市販のフッ素系界面活性剤を溶液中の固形分に対して所定量の濃度になる様に添加し、0.1μmのPTFE製フィルターで精密濾過してフォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物を直径8インチのシリコンウエハー上に、回転数3,000rpmでスピンコーティングした後、ホットプレート上にて90秒間加熱して溶媒を除去し、膜厚が1.5μmのレジスト膜を有するウエハーを得た。以上の様にして得られたレジスト膜を有するシリコンウエハーについて、以下の様な項目について評価した。

【0136】また、フォトレジスト溶液についても、以



下の様な評価を実施した。評価結果を表-5、表-6及び表-7に示す。 \* 【0137】  
\* 【表5】

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリエーション	表面荒さ (オングストロム)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失係数 ( $\times 10^{-3} \text{ mJ}$ )
15	1 10	○	○	51	63	○	27.7	70
16	1 50	○	○	43	67	○	27.3	62
17	1 200	○	○	39	68	○	27.1	56
18	1 500	○	○	37	70	○	26.9	50
19	2 50	○	○	46	70	○	26.9	64
20	3 50	○	△	52	65	△	28.3	87
21	4 50	○	○	58	67	○	27.3	98
22	5 50	○	○	44	65	○	27.5	60
23	6 50	△	○	50	68	○	27.2	69
24	7 50	○	○	47	64	○	27.6	63
25	8 50	○	○	46	68	○	28.3	57
26	9 50	○	○	58	62	○	27.8	68

【0138】

【表6】

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ ( $\mu\text{m}$ )	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 ( $\text{mN/m}$ )	表面損失係数 ( $\times 10^{-6} \text{mJ}$ )
27	10 50	○	○	60	66	△	27.4	72
28	11 50	○	○	48	69	○	27.5	80
29	12 50	△	△	63	69	△	27.3	78
30	16 50	○	○	61	70	△	27.6	83
31	17 50	○	○	65	74	△	27.7	81
比較例10	13 50	×	×	88	84	△	27.6	145
比較例11	13 500	×	△	92	96	△	27.3	127
比較例12	14 50	×	△	510	80	×	27.7	410
比較例13	14 500	×	△	507	83	×	27.4	398
比較例14	15 50	×	×	618	68	×	27.8	460
比較例15	15 500	×	×	582	70	×	27.2	437

【0139】

\* \* 【表7】

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ ( $\mu\text{m}$ )	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 ( $\text{mN/m}$ )	表面損失係数 ( $\times 10^{-6} \text{mJ}$ )
比較例16	18 50	○	△	55	82	○	27.9	80
比較例17	18 500	○	△	53	85	○	27.9	80
比較例18	14, 15の 混合物 50	×	×	370	95	×	27.1	240
比較例19	メガファック F-173	△	△	360	82	△	27.9	156
比較例20	メガファック F-177	×	×	140	76	△	28.5	217
比較例21	メガファック F-179	△	×	130	83	×	26.5	150
比較例22	フロラード FC-430	×	×	460	77	×	28.3	210

【0140】メガファック F-173、F-177、F-179は大日本インキ化学工業株式会社製のフッ素系界面活性剤である。フロラード FC-430は、住友スリーエム株式会社製のフッ素系界面活性剤である。

【0141】表中、フッ素系重合体もしくは市販界面活性剤の添加量 (ppm) は、フォトレジスト剤の固形分に対するフッ素系重合体の固形分の量である。実施例15に示したフォトレジスト組成物の溶剤を、乳酸エチル／プロピレングリコールモノメチルエーテル (重量比で

70/30) の混合溶剤、もしくはメチルエチルケトン／2-ヘプタノン (重量比で50/50) の混合溶剤に代えて検討したが、本発明に係るフッ素系重合体である合成例1～12、及び合成例16、17においても良好な結果が得られ、一方合成例13～15、及び18のフッ素系共重合体や合成例14と15の50/50 (重量比) 混合物、及び従来より市販されてきたフッ素系界面活性剤では、良好な結果は得られなかった。

【0142】＜試験方法及び評価基準＞

## (1) 泡立ち性

実施例15の様に調製したフォトリソ液50ccを、100ccの密栓付きサンプル瓶に採取し、30cmの振幅で1秒間に2回の割合で50回浸透し、静置後の気泡の状況を確認した。

【0143】

- ：静置と共に気泡が消滅する。
- △：静置開始後、1分後には気泡が消滅している。
- ×：静置開始後、1分後でも気泡が存在している。

## (2) ストリエーション

レジスト用組成物に対しては、レジスト膜表面を光学顕微鏡で100倍に拡大し、ストリエーションの発生状況を観察した。

【0144】

- ：ストリエーションの発生が認められないもの。
- △：ストリエーションがやや認められるもの。
- ×：ストリエーションが顕著に認められるもの。

## (3) 表面荒さ

レジスト膜表面の荒さを、ランクテラーホブソン社製の表面荒さ計“タリステップ”を用いて測定した。測定数は21ポイント/1ウエハーであり、測定点21個の平均値を求めた。

## (4) 撥水性

現像等の後加工適性の指標として、レジスト用組成物を用いて塗工後皮膜表面の液滴落下直後の水接触角測定を行った。接触角の測定は自動接触角計CA-Z型（協和界面科学株式会社製）を用い、液滴法にて実施した。

## (5) 塗布性

レジスト膜表面を目視観察し、塗れ残りの有無を観察した。

【0145】

- ：塗れ残り無し。
- △：ウエハー周辺の極一部に塗れ残りが認められるもの。
- ×：ウエハー周辺の一部に塗れ残りが認められるもの。

## (6) レベリング性

従来よりレベリング性の一つの指標とされてきたウィルヘルミー法による静的表面張力の値、及び本発明者等により見出された高速、高剪断力を伴う塗工方法に対するレベリング性の指標の一つになる動的表面張力の値を測定した。

【0146】静的表面張力は、自動平衡式エレクトロ表面張力計ESB-IV型（協和科学株式会社製）を用いて、レジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて70/30）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表3に示す所定の濃度となるように調製し、25℃にて白金板を用いたウィルヘルミー法にて測定した。

【0147】一方、動的表面張力は自動動的表面張力計DST-A1型（協和界面科学株式会社製）を用いて表面積60cm<sup>2</sup>（最大表面積80cm<sup>2</sup>、最小表面積20cm<sup>2</sup>）、測定周期10秒、溶液温度25℃の条件でレジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて70/30）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表-3に示す所定の濃度に調製して得られた溶液を用いて、表面損失エネルギーを10回測定し、その平均値により評価した。尚、本発明における動的表面張力の低下は本評価でいう表面損失エネルギー値が小さいことと同義である。

【0148】

【発明の効果】本発明に係わるフッ素系界面活性剤は、フッ素系界面活性剤の宿命的欠点とされてきた、気泡性、リコート性、現像等の後加工性を実用レベルにまで引き上げ、さらに高速、高剪断力を伴う過酷な塗工方法に対しても優れたレベリング性を発揮させるという効果がある。従って、本発明に係わるフッ素系界面活性剤は、塗料用、レジスト用等の各種コーティング組成物に適用することにより、目的とする性能を十分に発現させることができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成16年9月2日(2004.9.2)

【公開番号】特開平10-309455

【公開日】平成10年11月24日(1998.11.24)

【出願番号】特願平9-122145

【国際特許分類第7版】

B 0 1 F 17/52

C 0 8 F 218/02

C 0 8 F 220/18

【F I】

B 0 1 F 17/52

C 0 8 F 218/02

C 0 8 F 220/18

【手続補正書】

【提出日】平成15年8月20日(2003.8.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

【式中、 $R_1$ は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基、または部分フッ素化アルキル基であり、直鎖状、分岐状、又は主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば $-(OCF_2CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 等でも良く、 $R_2$ はH、 $CH_3$ 、ClまたはFであり、Xは2個の連結基で、具体的には $-(CH_2)_n-$ 、

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)の具体的化合物としては、重合度1～100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、ペンタエリストールテトラアクリレート、ペンタエリストールテトラアクリレートが挙げられる。また市販品としては、新中村化学工業(株)社製NKエステル1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BG、HD、NPG、A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、APG-400、APG-700、A-BPE-4、701A、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-50、PDE-100、PDE-150、PDE-200、PDE-400、PDE-600、ADE-200、ADE-400等が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0066

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0066】

尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。上記のエチレン性不飽和単量体(D)のうち、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、重合反応制御性の点からは、重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステルが特に好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0118

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0118】

【実施例】

以下に本発明に係る具体的な合成例、実施例を挙げ本発明をより詳細に説明するが、本具体例等によって発明が何等限定されるものではないことは勿論である。

合成例1

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えたガラスフラスコにフッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレート単量体(a-1)19重量部、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(b-25)30重量部、分子量400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体のモノアクリレート化合物39重量部、テトラエチレングリコールの両末端がメタクリレート化された化合物4重量部、メチルメタクリレート8重量部、そしてイソプロピルアルコール(以下、IPAと略す)350重量部を仕込み、窒素ガス気流中、還流下で、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略す)1重量部と、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン10重量部を添加した後、85℃にて7時間還流し重合を完成させた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0119

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0119】

この重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以後GPCと略す)によるポリスチレン換算分子量は $M_n = 5,500$ であった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0120

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0120】

合成例2~17

各種フッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレート単量体(A)と分岐している脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)、ポリオキシエチレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)、及び(A)、(B)、(C)、(D)以外のエチレン性不飽和単量体(E)、連鎖移動剤とを表-1及び表-2に示す割合で用いた以外は合成例1と同様にしてフッ素系共重合体を得た。それらの重合体の分子量測定の結果を表-1及び表-2に記した。尚、表-1及び表-2中の各原料の仕込比は重量部で、原料の記号は本文に掲載した化合物を

示している。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 4 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 4 6】

静的表面張力は、自動平衡式エレクトロ表面張力計 E S B - IV 型（協和科学株式会社製）を用いて、レジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて 7 0 / 3 0）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表 5 ～ 7 に示す所定の濃度となるように調製し、2 5 ℃にて白金板を用いたウィルヘルミー法にて測定した。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 4 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 4 7】

一方、動的表面張力は自動動的表面張力計 D S T - A 1 型（協和界面科学株式会社製）を用いて表面積  $60 \text{ cm}^2$ （最大表面積  $80 \text{ cm}^2$ 、最小表面積  $20 \text{ cm}^2$ ）、測定周期 1 0 秒、溶液温度 2 5 ℃の条件でレジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて 7 0 / 3 0）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表 5 ～ 7 に示す所定の濃度に調製して得られた溶液を用いて、表面損失エネルギーを 1 0 回測定し、その平均値により評価した。尚、本発明における動的表面張力の低下は本評価でいう表面損失エネルギー値が小さいことと同義である。

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1]A fluorochemical surfactant which consists of a copolymer which made an ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group, and an ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon group polymerize as an indispensable constitutional unit.

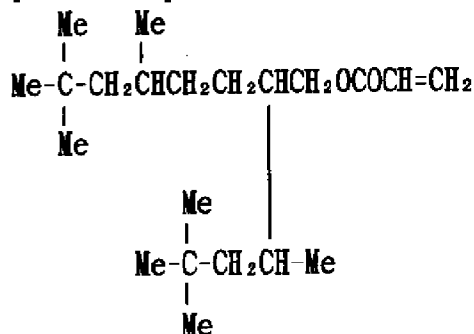
[Claim 2]The surface-active agent according to claim 1 with which a branched state aliphatic hydrocarbon group of a monomer (B) contains the 3rd class carbon or the at least one 4th class carbon.

[Claim 3]The surface-active agent according to claim 1 or 2 whose sum total of a carbon number of a branched state aliphatic hydrocarbon group of a monomer (B) is four or more.

[Claim 4]The surface-active agent according to claim 2 or 3 with which a branched state aliphatic hydrocarbon group of a monomer (B) contains the 3rd class carbon or the two 4th class carbon or more.

[Claim 5]The surface-active agent according to claim 3 or 4 whose sum total of a carbon number of a branched state aliphatic hydrocarbon group of a monomer (B) is eight or more.

[Claim 6]A surface-active agent of claims 1-5 whose monomers (B) are the compounds expressed with a following general formula given in any 1 paragraph.

**[Formula 1]**

[Claim 7]A surface-active agent of claims 1-6 which furthermore use a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) as a constitutional unit of a copolymer given in any 1 paragraph.

[Claim 8]The surface-active agent according to claim 7 with which a polyoxyalkylene group in a monomer (C) is constituted by repeating unit of oxyethylene and oxypropylene.

[Claim 9]A surface-active agent of claims 1-8 which furthermore use an ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds into one molecule as a constitutional unit of a copolymer given in any 1 paragraph.

[Claim 10]The surface-active agent according to claim 9 whose weight percentages of each monomer of a monomer (A) which constitutes a copolymer, (B), (C), and (D) are 10-40/5-60/10-80/1-10.

[Claim 11]A surface-active agent of claim 1-10 whose number average molecular weight of a copolymer is 200,000 or less [ 1,000 or more ] given in any 1 paragraph.

[Claim 12]A constituent for coating which contains a fluorochemical surfactant of claim 1-11 given in any 1 paragraph, and is characterized by things.

[Claim 13]A constituent for paints which contains a fluorochemical surfactant of claim 1-11 given in any 1 paragraph, and is characterized by things.

[Claim 14]A resist composition which contains a fluorochemical surfactant of claim 1-11 given in any 1 paragraph, and is characterized by things.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Advanced homogeneity is called for, and precision coating is required, and this invention relates to the fluorochemical surfactant which can be used conveniently for the coating field which needs the coating method which a high speed like spin coating and spray coating and high shearing require, and its constituent.

[0002]They are the various paint fields asked for the surface smoothness of the coat two coats of was given, for example on several layers as a case where advanced homogeneity is called for, As a case where the coating method which precision coating is required and a high speed like spin coating and spray coating and high shearing require is needed, For example, the photo lithography process which uses the photoresist which induces radiation, such as ultraviolet rays, a far ultraviolet ray, an excimer laser beam, and X-rays, They are manufacture of substrates, such as semiconductor manufacturing processes, such as LSI and IC, a liquid crystal, and a thermal head, manufacture of a PS plate, other photofabrication processes, etc. in detail.

[0003]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in the various coating fields, various leveling agents, such as a hydrocarbon system, a silicone series, and a fluorine system, are used in order to raise the homogeneity of a coat, and smooth nature.

[0004]The fluorochemical surfactant is broadly used also in it from that the surface tension fall ability is high and there being little contamination after coating. However, the fluorochemical surfactant could be used only for the process which does not have post processing, such as coating of a limitation, top coating, or development, further since the coat after coating lacks the recoatability of a practical use level, but the use was limited. In the coating method which requires high shearing like the high-speed coating for the improvement in productive efficiency

or a spin coat, and a spray coat, The foam formation resulting from a fluorochemical surfactant occurred, for this reason, defoaming took time, a crater, a pinhole, a fish eye, etc. which working efficiency not only gets worse, but originate in a bubble after coating at the surface arose, and there were problems, such as spoiling product value remarkably, in front of coating.

[0005]The problem that the leveling nature excellent only in surface tension fall ability being still higher is not obtained has surfaced. The classic example is the spin coating to the substrate of the photoresist in a semiconductor manufacturing process, also when the high leveling agent of old surface tension fall ability is used, the coating nonuniformity called striae SHON arises, and in the micro-processing field, it has become a fatal fault.

[0006]In order to solve such a problem, the constituent adapting the surface-active agent and it like JP,3-30825,A and JP,8-62834,A is proposed. However, art given [ these ] in a gazette also has many still insufficient points in a practical processing method and a process, although a certain amount of effect is accepted.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The cellularity by which this invention has been made the fault of a fluorochemical surfactant from the former, Post-processing nature, such as recoatability and development, is pulled up even to a practical use level, and it aims at providing the fluorochemical surfactant which has the leveling nature further outstanding also to the severe coating method accompanied by a high speed and high shearing, and its constituent.

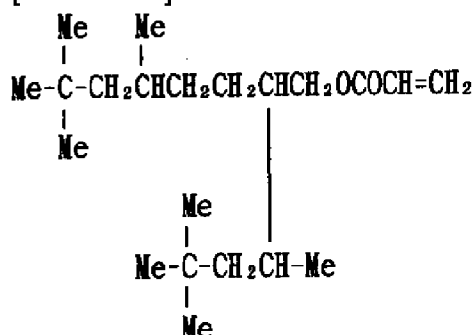
[0008]

[Means for Solving the Problem]A result examined wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned problem, A fluorochemical surfactant which consists of a copolymer which made an ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group, and an ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon group polymerize as an indispensable constitutional unit A paint, Even if it was a coating method accompanied by a high speed and high shearing by using into various coating compositions, such as resist, it finds out excelling in antifoam, demonstrating advanced leveling nature, and also having recoatability and post-processing fitness also in a coat after coating, and came to complete this invention.

[0009]Namely, this invention is a fluorochemical surfactant which consists of a copolymer containing an ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group, and an ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon group, A branched state aliphatic hydrocarbon group of a monomer (B) has the 3rd class carbon or the at least one 4th class carbon preferably, The 3rd class carbon or the two 4th class carbon or more contains more preferably, the sum total of a carbon number of a branching portion of a

branched state aliphatic hydrocarbon group of a monomer (B) is four or more preferably, it is eight or more more preferably, and a monomer (B) is a compound expressed with a following general formula preferably, [0010]

[Formula 2]



[0011]As a constitutional unit of a copolymer, further preferably A polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), The ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds is used into the polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) more preferably constituted by the repeating unit of oxyethylene and oxypropylene, and/or one molecule, The weight percentages of each monomer of the monomer (A) which constitutes a copolymer preferably, (B), (C), and (D) are 10-40/5-60/10-80/1-10, and the number average molecular weight of a copolymer provides preferably or more 1,000 the fluorochemical surfactant which is 200,000 or less.

[0012]The above-mentioned fluorochemical surfactant is contained and a constituent for coating, a constituent for paints, and a resist composition which are characterized by things are provided.

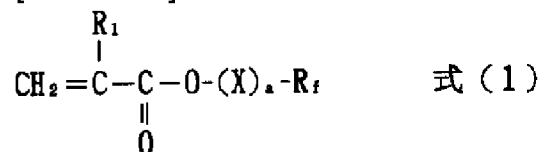
[0013]

[Embodiment of the Invention]As an ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group of this invention first, If it is a compound which has an ethylene nature unsaturation group and a fluorinated alkyl group in a molecule, there will be no restriction in particular, but. The availability of a raw material, the compatibility over the compound in various coating compositions, The thing containing an acrylic ester group and its relative group is suitable from a viewpoint of the ease of controlling such compatibility, or polymerization reaction nature, and the fluorination (meta) acrylate specifically expressed with a following formula (1) is mentioned.

[0014]The compound in various coating compositions as used in this invention means all the compounds which result in the various additives in the use made into the other purposes of matrix resin, a solvent, or a solvent. Acrylate shall name generically methacrylate, acrylate, fluoro acrylate, and chlorination acrylate (meta).

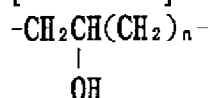
[0015]namely[0016]

[Formula 3]



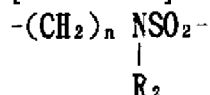
[0017]  $\text{R}_f$  is a perfluoroalkyl group or a partial fluorination alkyl group of the carbon numbers 1-20 among [type, Straight chain shape, branched state, or a thing to which an oxygen atom intervened into a main chain, for example,  $-(\text{OCFCF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  etc., may be used, It is H,  $\text{CH}_3$ , Cl, or F, X is a divalent connecting group, and  $\text{R}_1$  is specifically  $-(\text{CH}_2)_n-$  [0018]

[Formula 4]



[0019]

[Formula 5]



[0020]

[Formula 6]



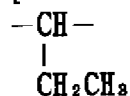
[0021] (however, n is an integer of 1-10 and  $\text{R}_2$  is an alkyl group of H or the carbon numbers 1-6.) [0022]

[Formula 7]



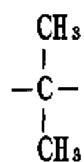
[0023]

[Formula 8]



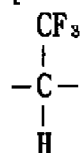
[0024]

[Formula 9]



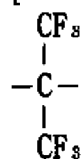
[0025]

[Formula 10]



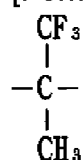
[0026]

[Formula 11]



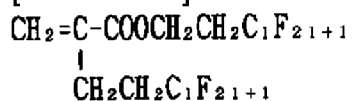
[0027]or[0028]

[Formula 12]



[0029]Being by \*\*, a is 0 or 1. The compound expressed with], and a general formula [0030]

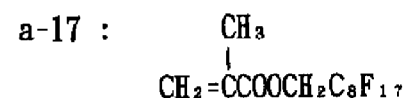
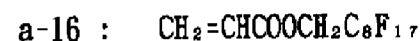
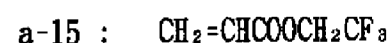
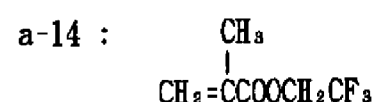
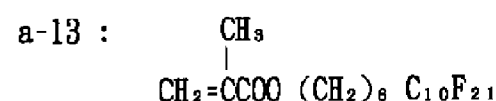
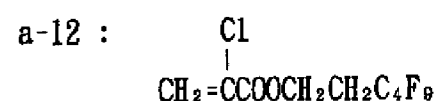
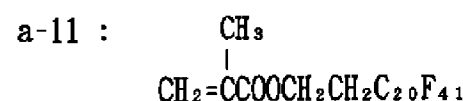
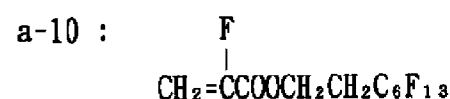
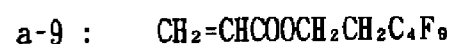
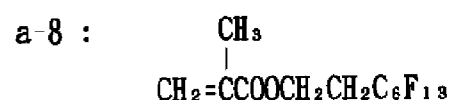
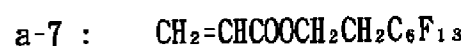
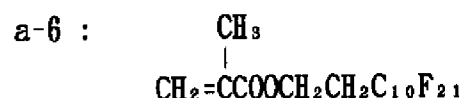
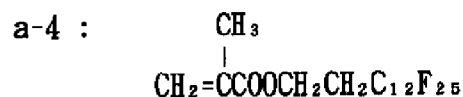
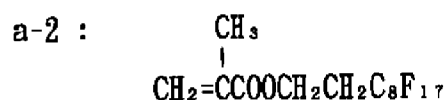
[Formula 13]



[0031]I is an integer of 1-14 among the compound [type which has two or more perphloroalkyl groups in a \*\*\*\*\* molecule. It is]. The thing like the following is mentioned as an example of fluorinated alkyl group content (meta) acrylate.

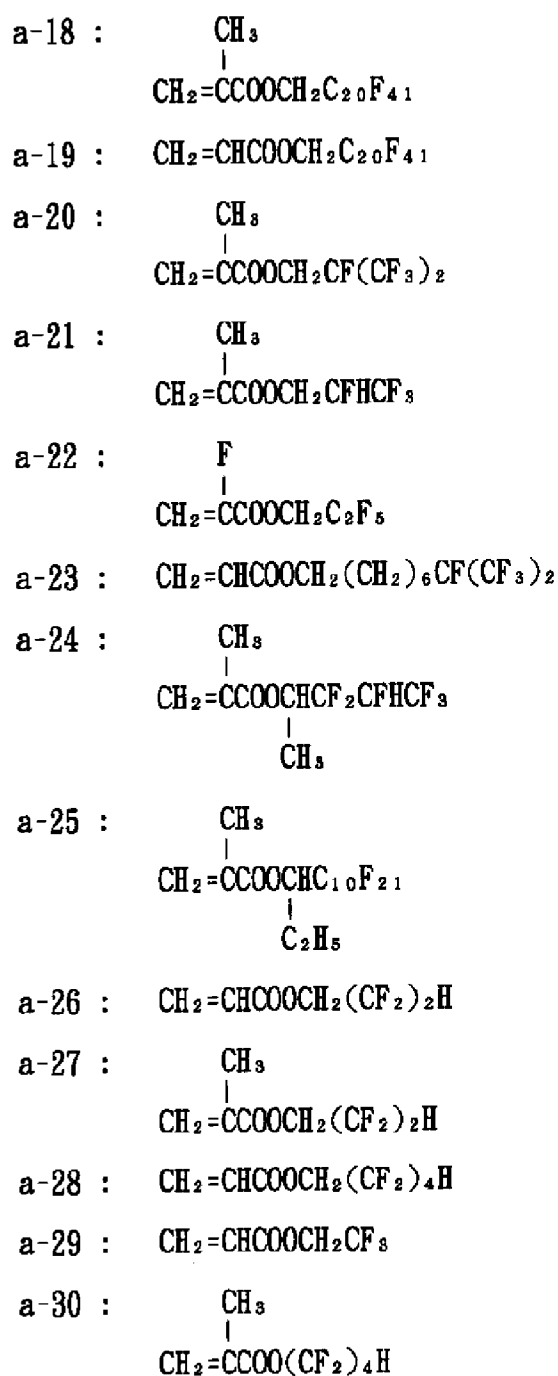
[0032]

[Formula 14]



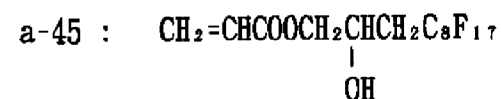
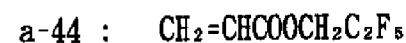
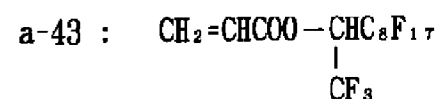
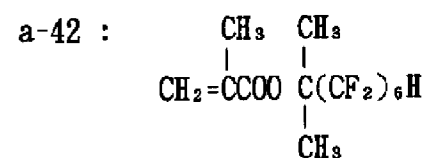
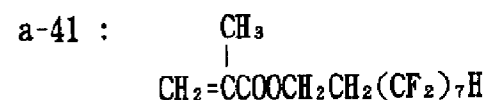
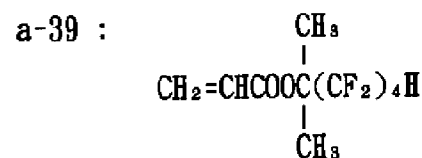
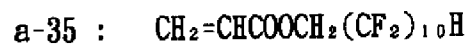
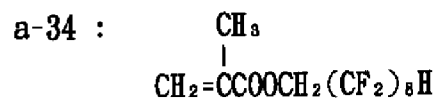
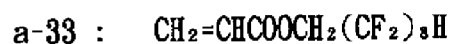
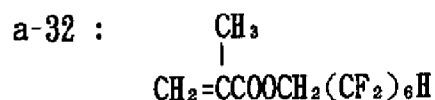
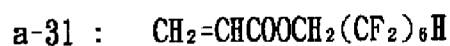
[0033]

[Formula 15]



[0034]

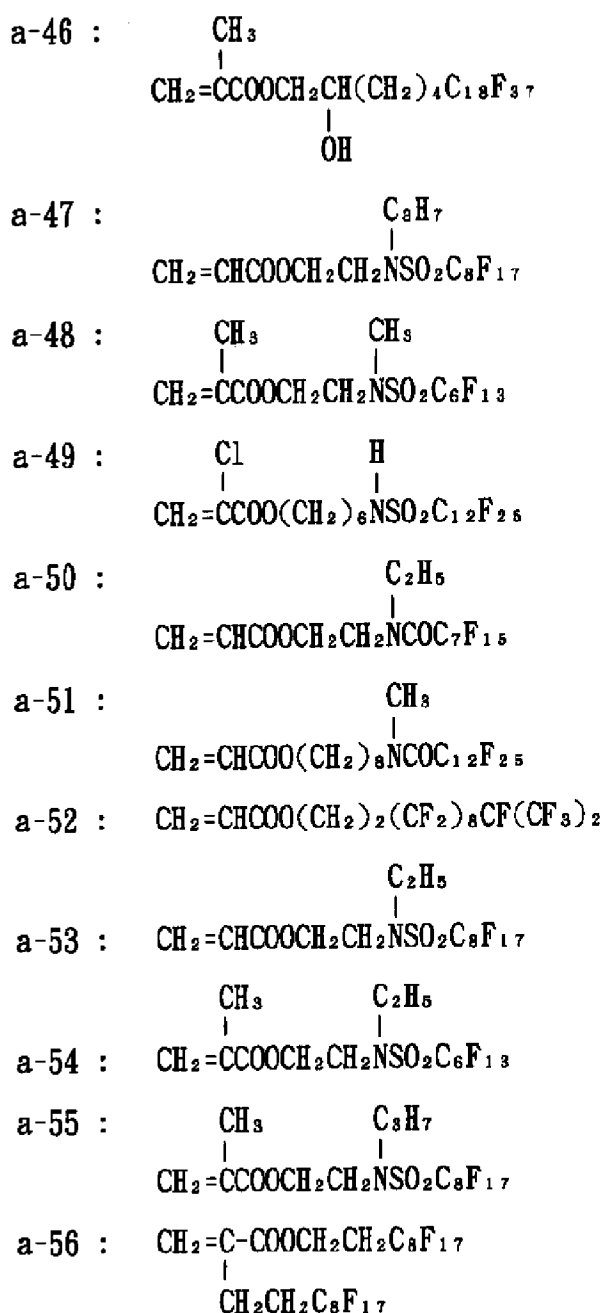
[Formula 16]



[0035]

[Formula 17]





[0036]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Only one kind may be used for the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group, and two or more kinds may be simultaneously used for it.

[0037]In this invention, a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), When raising the wettability to a substrate, i.e., leveling nature, and also when reducing the static surface tension of the compound which added the fluorochemical surfactant concerning this invention, and reducing a high speed and the dynamic surface tension used as the index of the leveling nature to the coating method accompanied by high shearing, it is an indispensable monomer component. If this ingredient is missing, the above-mentioned

performance will become inferior and the homogeneity of a coat and smooth nature will lack as a result.

[0038]The above-mentioned static surface tension means surface tension measured with the Wilhelmy plate process using a platinum board. By moving two mobile barriers to right and left, the above-mentioned dynamic surface tension changes surface area, and means surface tension by the surface area changing method using the Wilhelmy plate process and same method using a platinum board. It is possible by changing surface area with a constant period in measurement of this dynamic surface tension to analyze performance of various surface-active agents by comparing surface loss energy which drew a hysteresis curve of surface tension-area and was obtained from this.

[0039]Although it is [ a certain grade ] also required for this invention persons to reduce static surface tension of this constituent in various coating methods and a coating method especially accompanied by high speeds, such as spin coating and spray coating, and high shearing, A direction of reducing dynamic surface tension rather than it found out that it was an important factor. Namely, although it has the extremely outstanding static-surface-tension fall ability, using a surface-active agent with low dynamic-surface-tension fall ability, [ rather than ] It was found out that a direction which will use a surface-active agent excellent in dynamic-surface-tension fall ability even if static-surface-tension fall ability is low has the advanced leveling nature which can respond also to various coating methods.

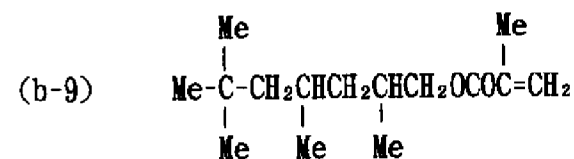
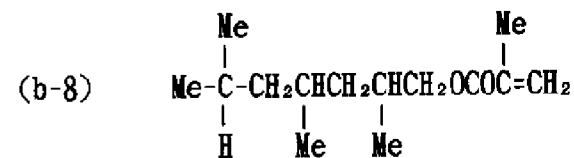
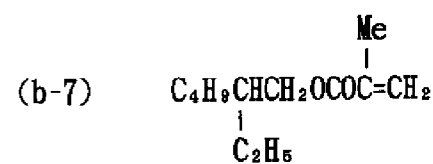
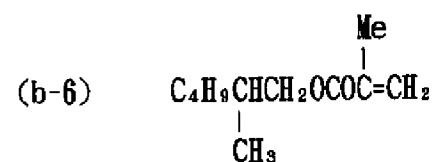
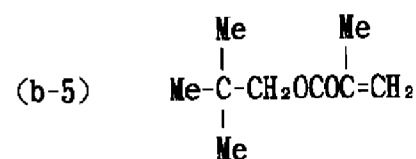
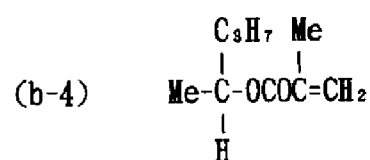
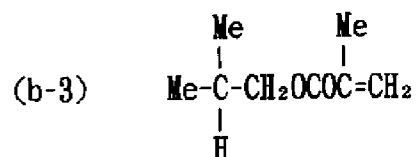
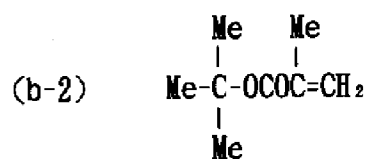
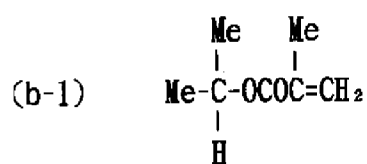
[0040]In order to reduce static surface tension and dynamic surface tension of a coating composition concerning this invention, and by extension, in order to make advanced leveling nature reveal, It is preferred that a carbon number of a perphloroalkyl group in a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) or a partial fluorination alkyl group is three or more, and six or more are more preferred.

[0041]Next, an ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon group which is another indispensable constituent concerning this invention, Although not restricted in particular, what contains an acrylic ester group and its relative group as an ethylene nature unsaturation group from a viewpoint of the ease of controlling the availability of a raw material, compatibility over a compound in various coating compositions, and such compatibility or polymerization reaction nature is preferred.

[0042]A compound like the following is mentioned as an example of an ethylenic unsaturated monomer (B) of having such a branched state aliphatic hydrocarbon group.

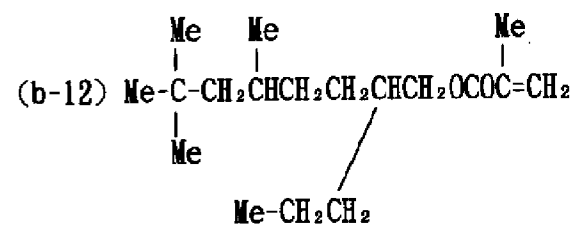
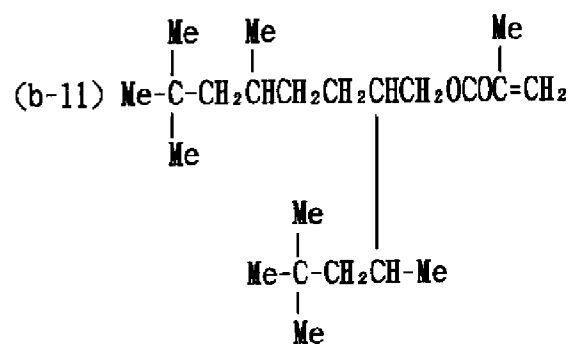
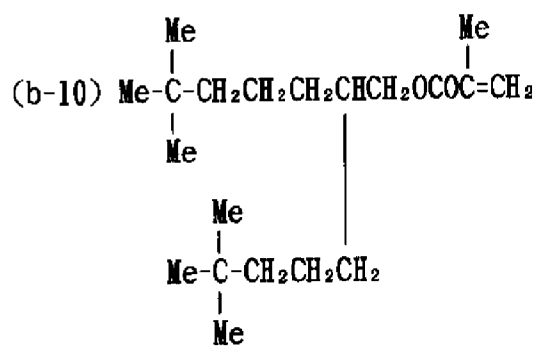
[0043]

[Formula 18]



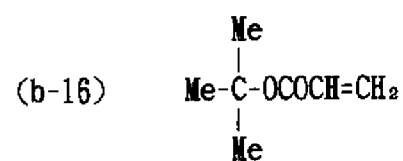
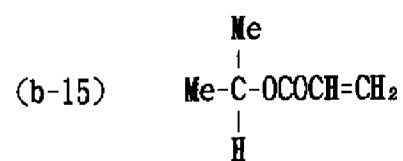
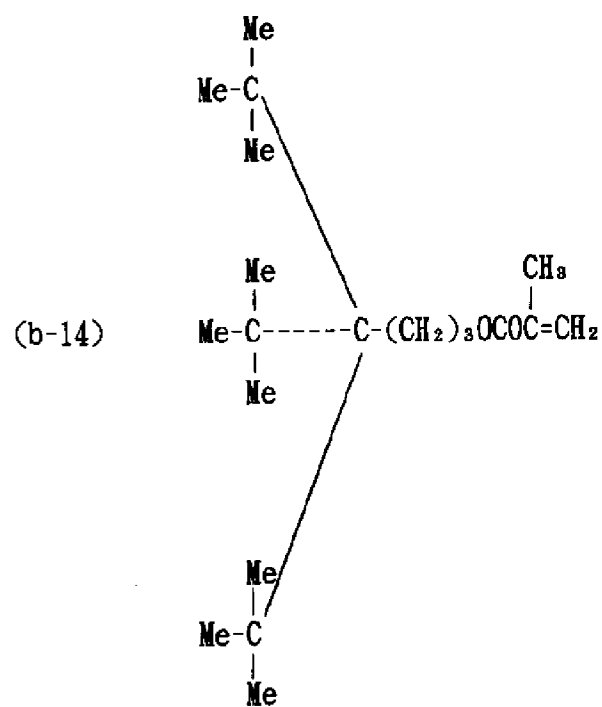
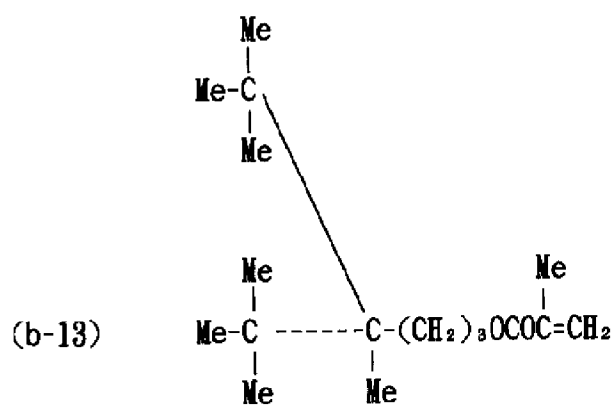
[0044]

[Formula 19]



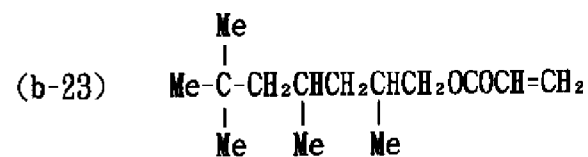
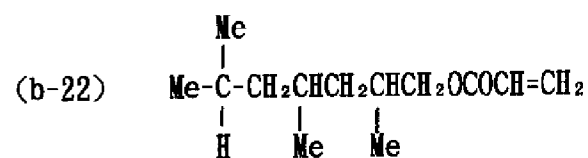
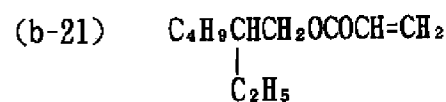
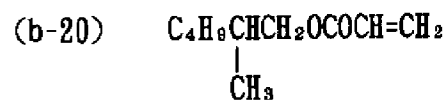
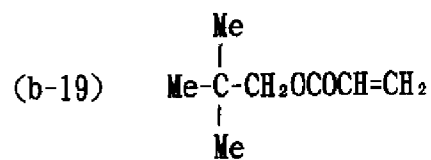
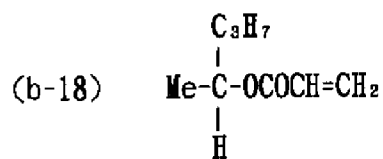
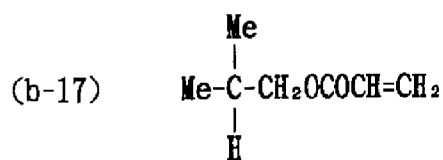
[0045]

[Formula 20]



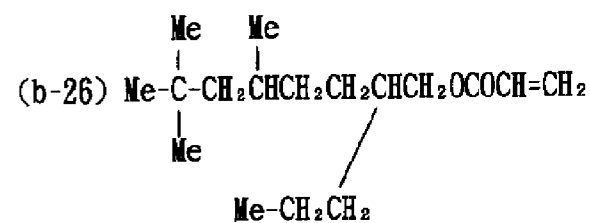
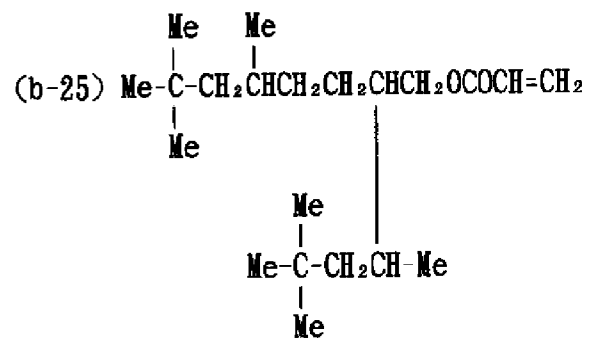
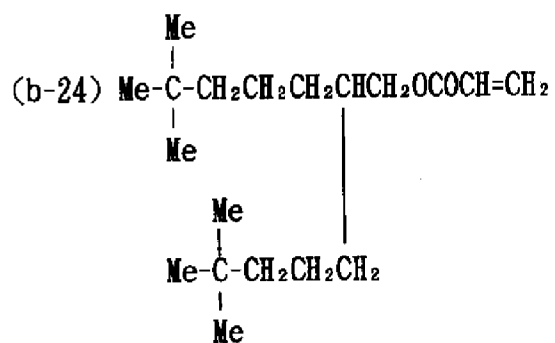
[0046]

[Formula 21]



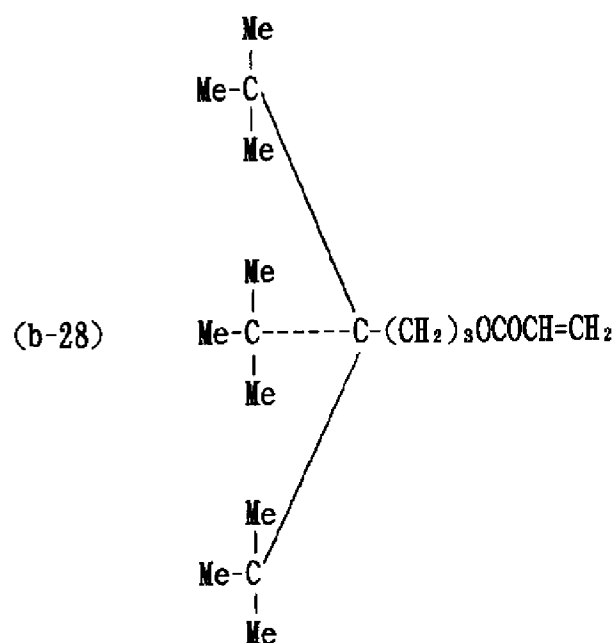
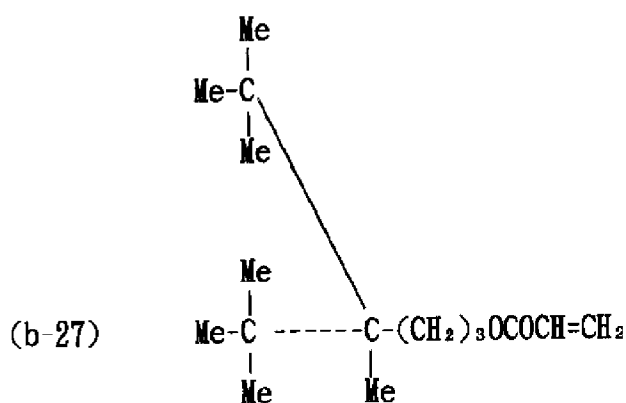
[0047]

[Formula 22]



[0048]

[Formula 23]



[0049]However, Me expresses a methyl group. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0050]Only one kind may be used for the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon group, and two or more kinds may be simultaneously used for it. As for alicyclic hydrocarbon groups, such as cyclohexyl (meta) acrylate, an aliphatic hydrocarbon group is contained.

[0051]In this invention, the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon group is an important ingredient for responding also to the coating method by which the workability at the time of coating is raised and a high speed and high shearing are accompanied by controlling the foamability of the compound concerning this invention. By the compound concerning this invention being static, and reducing dynamic surface tension with this, like the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group, the leveling nature to a substrate is raised and it contributes to formation of a



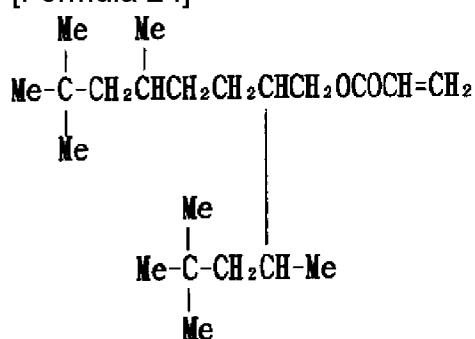
homogeneous and smooth coat. It is preferred that a branched state aliphatic hydrocarbon group contains the 3rd [ at least ] class carbon or the one 4th class carbon from a viewpoint of control of foamability and formation of the homogeneous and smooth coat by improvement in leveling nature, and it is more preferred to contain ones of these two or more carbon. It is preferred that the sum total of the carbon number of a branching portion is four or more, and eight or more is more preferred. Unless a carbon number is less than 4, desired leveling nature and antifoam are not obtained. By using the monomer whose carbon number is four or more, the outstanding leveling nature, antifoam, and post-processing fitness are revealed.

[0052]As compared with a coat which comprises this constituent that does not contain it, water repellence of the coat surface [ after coating a constituent which added a compound which is generally a straight chain and, on the other hand, contains a long-chain alkyl group ] improves. Therefore, when post-processing, such as recoatability or development, was performed, remarkable decline in post-processing efficiency due to the wettability of an aftertreatment solution falling was caused.

[0053]Even if this invention persons were long chains, by using a compound which has the structure in which an end branched, they found out that the above-mentioned problem was solvable. Namely, when n-stearyl acrylate which has a straight chain of the carbon number 18 is specifically used as a monomer, Dynamic surface tension becomes large, the water repellence of an after [ coating ] coat becomes high, and it not only has a great adverse effect on the leveling nature of a coat, but it interferes with recoatability and a tail end process, and it cannot be used for a use accompanied by such a process. However, if isostearyl acrylate in which a side chain has branched is used even if a carbon number is 18 similarly, it is possible to obtain antifoam and leveling nature which were excellent without checking recoatability and post-processing nature. According to this invention person's etc. knowledge, in order to reconcile low cellularity and leveling nature, recoatability, or post processing, it is more preferred to use a compound expressed with the following general formula also in isostearyl (meta) acrylate.

[0054]

[Formula 24]



[0055]The effect produced by using the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group which is an indispensable constitutional unit of the copolymer concerning this invention described above, and the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon group is not what is distinguished, respectively and can be expressed, Copolymerization of the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorinated alkyl group, and the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon system skeleton is carried out, By including simultaneously a fluorinated alkyl group and a branched state aliphatic hydrocarbon group in a monad, it can have the advanced leveling nature due to reducing the difficult antifoam, static surface tension, and dynamic surface tension, recoatability, or post-processing nature by the conventional method.

[0056]Therefore, one of the ethylenic unsaturated monomers (B) which has the ethylenic unsaturated monomer (A) or branched state hydrocarbon group which has a fluorinated alkyl group in the copolymer of this invention is missing, or. compatible in the antifoaming and advanced leveling nature said to this invention, and recoatability or post-processing nature, even if it only mixes and uses the copolymer which makes a monomer (A) an indispensable constituent, and the copolymer which makes a monomer (B) an indispensable constituent --  
\*\*\*\* -- there is nothing.

[0057]It is possible to also make a copolymer concerning this invention contain a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) as a constitutional unit further from the purpose of raising post-processing nature, such as compatibility over a compound in various coating compositions, the recoatability of an after [ coating ] coat, or development.

[0058]If it is a compound which contains an ethylene nature unsaturation group and a polyoxyalkylene group in a molecule as a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), there will be no restriction in particular. What contains an acrylic ester group and its relative group from a viewpoint of the ease of controlling the availability of a raw material, compatibility over a compound in various coating compositions, and such compatibility as an ethylene nature unsaturation group or polymerization reaction nature is suitable.

[0059]As a concrete compound of a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), Polyethylene glycols of the degrees of polymerization 1-100, polypropylene glycol, And mono(meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide (this expression shall name generically both acrylic acid alkyl ester and methacrylic acid alkyl ester henceforth), Or the degrees of polymerization 1-100 with which an end was capped by an alkyl group of the carbon numbers 1-6, Mono(meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of polyethylene glycols, polypropylene glycol and ethylene oxide, and propylene oxide, is mentioned. As a commercial item of a

polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer, Shin-Nakamura Chemical [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. make NK ester M-20G, M-40G, M-90G, M-230G, AM-90G, AMP-10G, AMP-20G, AMP-60G, Nippon Oil & Fats [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. make BUREMMA PE-90, PE-200, PE-350, PME-100, PME-200, PME-400, PME-4000, PP-1000, PP-500, PP-800, 70PEP-350B, 55PET-800 and 50POEP-800B, NKH-5050, AP-400, and AE-350 grade are mentioned.

[0060]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Only one kind may be used for a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), and two or more kinds may be simultaneously used for it.

[0061]At a point which raises post-processing nature, such as compatibility over a compound in various coating compositions, the recoatability of an after [ coating ] coat, or development, although such a polyoxyalkylene group content monomer (C) is effective, From a viewpoint of surface tension fall ability, it is an adverse element in a copolymerization composition thing concerning this invention. According to this invention person's etc. knowledge, when balance of compatibility with a compound in a constituent, recoatability or post-processing nature, and surface tension fall ability is taken into consideration, it is more preferred that it is a compound constituted by repeating unit of oxyethylene and oxypropylene as an oxyalkylene group.

[0062]Although a repetition number of an oxyalkylene group changes with coating methods, post-processing nature, etc. which are made into a system to which a surface-active agent of this invention is applied, i.e., a kind of other compounds, and the purpose, 1-100 are preferred, 2-50 are more preferred, and 5-especially 30 are preferred. On the other hand, in order to make foamability of this surface-active agent low as much as possible, a monomer which has oxyethylene and the structure where an end of oxy pro PUREN was capped by an alkyl group of the carbon numbers 1-6 is preferred, and especially a monomer blocked by methyl group also in it is preferred.

[0063]It is preferred to make a copolymer concerning this invention contain an ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in one molecule from a viewpoint of mainly raising antifoam. As mentioned above, by carrying out copolymerization of an ethylenic unsaturated monomer (B) and a fluorinated alkyl group content monomer (A) which have a branched state aliphatic hydrocarbon group about antifoam shows higher efficacy, but. When a coating method accompanied by a high speed and high shearing is insufficient, or when an introduction amount of an ethylenic unsaturated monomer (B) which has a branched state aliphatic hydrocarbon skeleton in a copolymer increases, water repellence on the surface of a coat may improve, and it may have an adverse effect on recoatability or post-processing nature. In such a case, it is effective to introduce into a copolymer an ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in one molecule.

[0064]There is no restriction in particular as an ethylenic unsaturated monomer (D) which has

two or more unsaturated bonds in one molecule. What contains an acrylic ester group and its relative group from a viewpoint of the ease of controlling the availability of a raw material, compatibility over a compound in various coating compositions, and such compatibility as an ethylene nature unsaturation group or polymerization reaction nature is suitable.

[0065]As a concrete compound of an ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in one molecule, Polyethylene glycols of the degrees of polymerization 1-100, polypropylene glycol, And JI (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, Or the degrees of polymerization 1-100 with which an end was capped by an alkyl group of the carbon numbers 1-6, JI (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of polyethylene glycols, polypropylene glycol and ethylene oxide, and propylene oxide, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate and its EO denaturation thing, Tetramethylol pro pantry (meta) acrylate and its EO denaturation thing, tetramethylolmethane tetraacrylate, penta ERIS TORUTORI acrylate, pentaerythritol tetra acrylate, and pentaerythritol tetra acrylate are mentioned. As a commercial item, the NK ester 1G by Shin-Nakamura Chemical [ Co., Ltd. ] Co., Ltd., 2G, 3G, 4G, 9G, 14G, 23G, BG, HD, NPG, A-200, A-400, A-600, A-HD, A-NPG, APG-200, APG-400, APG-700, A-BPE-4, 701A, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make BUREMMA PDE-50, PDE-100, PDE-150, PDE-200, PDE-400, PDE-600, ADE-200, and ADE-400 grade are mentioned.

[0066]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. From a point of compatibility and polymerization reaction controllability over a compound in various coating compositions, among the above-mentioned ethylenic unsaturated monomers (D). Polyethylene glycols of the degrees of polymerization 1-100, polypropylene glycol, And JI (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, Or the degrees of polymerization 1-100 with which an end was capped by an alkyl group of the carbon numbers 1-6, Especially JI (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of polyethylene glycols, polypropylene glycol and ethylene oxide, and propylene oxide, is preferred.

[0067]Only one kind may be used for these ethylenic unsaturated monomers (D), and two or more kinds may be simultaneously used for them. Although a rate of a monomer (A), a monomer (B), a monomer (C), and a monomer (D) which constitutes a copolymer concerning this invention described above changes with a compound in a constituent in which this copolymer is blended, a level of physical properties made into the purpose, coating methods, etc., When satisfying all post-processing nature, such as a high speed, advanced leveling nature applicable also to a coating method accompanied by high shearing, antifoam, recoatability, development, etc. which are physical properties made into the purpose mentioned above, It is preferred that it is in the range of  $(A)/(B)/(C)/(D) = 5 - 50/3 - 80 / 3 - 95/0$

- 30 with a weight percentage, As a more desirable range, it is  $(A)/(B)/(C)/(D) = 10 - 40/5 - 60 / 10 - 80/1 - 10$ , and is  $(A)/(B)/(C)/(D) = 15 - 25/10 - 40 / 20 - 60/3 - 8$  as an especially desirable range.

[0068]If a rate of a copolymer concerning this invention is in a mentioned range, the target physical properties can be attained, but if it deviates from this range, practicality as a surface-active agent which it becomes impossible to have satisfied all post-processing nature, such as advanced leveling nature, antifoam, recoatability, and development, and agreed for the purpose will be lost.

[0069]It is possible to introduce the other ethylenic unsaturated monomer (E) besides a monomer (A), a monomer (B), a monomer (C), and a monomer (D) into a copolymer concerning this invention as a copolymerization ingredient.

[0070]An ethylenic unsaturated monomer (E) takes into consideration compatibility, polymerization reaction nature, and cost to a compound in various coating compositions, or is suitably introduced according to the purposes, such as improvement in further antifoaming and advanced leveling nature. As such an ethylenic unsaturated monomer (E), there is no restriction in particular, and if it is a compound of publicly known public use, either can be used. Specifically Styrene, nuclear substitution styrene, acrylonitrile, VCM/PVC, A vinylidene chloride, vinylpyridine, N-vinyl pyrrolidone, vinylsulfonic acid, Fatty acid vinyl, such as vinyl acetate, and alpha, beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid, Namely, as a derivative of carboxylic acid [ of monovalence such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, boletic acid and itaconic acid, thru/or bivalence ] and alpha, and beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid, A carbon number of an alkyl group Acrylic acid alkyl ester (meta) (this expression shall name generically both acrylic acid alkyl ester and methacrylic acid alkyl ester henceforth) of 1-18, Namely (meta), methyl of acrylic acid, ethyl, propyl, butyl, octyl, Hydroxy alkyl ester of the carbon numbers 1-18 of acrylic acid, such as decyl, dodecyl, and stearylester (meta), i.e., 2-hydroxy ethyl ester, hydroxy propyl ester, hydroxy butylester, etc. are mentioned.

[0071]Amino alkyl ester (meta) of the carbon numbers 1-18 of acrylic acid, Namely, dimethylamino ethyl ester, diethylamino ethyl ester, A carbon number of acrylic acid diethylamino propyl ester (meta) etc. Ether acid matter content alkyl ester of 3-18, For example, methoxy ethyl ester and ethoxyethyl ester, methoxy propyl ester, As a bridged bond content monomer, methyl cull BIRUESUTERU, ethyl cull BIRUESUTERU, butyl cull BIRUESUTERU, etc., For example, dicyclopentanil oxyl ethyl (meta) acrylate, isobornyl oxyl ethyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, Dimethyl adamantyl (meta) acrylate, dicyclopentanil(metha)acrylate, An alkyl carbon number JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate etc. Alkyl vinyl ether of 1-18, For example, glycidyl ester of acrylic acid (meta), such as the methyl vinyl ether, propylvinyl ether, and dodecylvinyl ether, i.e., glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, etc., Various macro monomers of the Sartomer

styrene macro monomer 4500, Toagosei AA-6, and AN-6 grade are mentioned.

[0072]gamma-methacryloxypropyl methoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-acryloxypropyl methyl trimethoxysilane, In silane KAPPUNGU group content monomers, such as gamma-acryloxypropylmethyldimethoxysilane and a vinyl TORIMECHIKI gardenia fruit run, and a molecule, as a polar group and a monomer which especially contains an anionic group and a hydroxyl group, Acrylic acid, methacrylic acid, 2-(meta) acryloyloxyethyl succinic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, partial sulfonation styrene, Mono- (acryloyloxyethyl) acid phosphate, mono- (methacryloyloxyethyl) acid phosphate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Bulky (meta) 1,2,2,6,6-pentamethyl piperidiny (meta) acrylate which has a hindered amino group and which is acrylic ester, 2, 2 and 6, 6-tetramethyl piperidiny (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0073]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Only one kind may be used for ethylenic unsaturated monomers (E) other than a monomer (A) concerning this invention, (B), (C), and (D), and two or more kinds may be simultaneously used for them.

[0074]Although a copolymerization ratio of a monomer (A), a monomer (B), a monomer (C), a monomer (D), and the other ethylenic unsaturated monomer (E) changes with a compound in a constituent in which this copolymer is blended, a level of physical properties made into the purpose, coating methods, etc., It is preferred that it is within the limits of  $[(A)+(B)+(C)+(D)]/(E) = 20 / 80 - 100/0$  in a weight percentage, As a more desirable range, it is  $[(A)+(B)+(C)+(D)]/(E) = 70 / 30 - 95/5$  as  $[(A)+(B)+(C)+(D)]/(E) = 50 / 50 - 97/3$ , especially a desirable range.

[0075]If a rate of a monomer (A), (B), (C), (D), and the other ethylenic unsaturated monomer (E) deviates from the inside of a mentioned range, it will become impossible to satisfy any they are among the physical properties of advanced leveling nature made into the purpose, antifoam, recoatability, or post-processing nature, and practicality will be lost.

[0076]Although there is no restriction in a manufacturing method of a copolymer concerning this invention in any way and it can manufacture based on polymerization mechanisms, such as a publicly known method, i.e., a radical polymerization method, a cationic polymerization method, and an anionic polymerization method, by solution polymerization method, mass polymerization method, an emulsion polymerization method, etc., Especially a radical polymerization method is simple and industrially preferred.

[0077]in this case -- as a polymerization initiator -- this industry -- a publicly known thing being used and, For example, metal chelate compound of azo compounds, such as peroxides, such as benzoyl peroxide and hyperoxidation diacyl, azobisisobutyronitrile, and phenylazo triphenylmethane, Mn(acac) 3, etc., a transition metal catalyst which causes living radical polymerization, etc. are mentioned.

[0078]If needed Lauryl mercaptan, 2-mercaptoethanol, Additive agents, such as a chain transfer agent, can be used for chain transfer agents, such as ethylthioglycolic acid and octylthio glycolic acid, and also coupling group content thiol compounds, such as gamma-mercapto propyltrimethoxysilane.

[0079]Also by the polymerization which makes an energy source photopolymerization or radiation under existence of a photosensitizer and a photoinitiator, and heat, it can be random in a fluorine system concerning this invention, or a block copolymer can be obtained.

[0080]Although the polymerization can carry either under existence of a solvent or nonexistence out, its direction in under [ a point of workability to ] solvent existence is preferred. As a solvent, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, Alcohols, such as iso-butanol and tert-butanol, acetone, Ketone, such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methyl amyl ketone. Ester species, such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate, 2-hydroxypropanoic acid methyl, 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid propyl, 2-hydroxypropanoic acid butyl, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic acid propyl, Monocarboxylic acid ester species, such as 2-methoxy butyl propionate, dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide and N-methyl pyrrolidone, and methyl cellosolve, Ether, such as cellosolve, butyl cellosolve, butylcarbitol, and ethylcellosolve acetate, Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol and ester species of those, such as propylene glycol monobutyl ether acetate, Halogen system solvents, such as 1,1,1-trichloroethane and chloroform, Fluorination inert liquids, such as aromatic series, such as ether, such as a tetrahydrofuran and dioxane, benzene, toluene, and xylene, and also perphloro octane, and perphloro tri-n-butylamine, are mentioned, and these all can be used.

[0081]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. As a molecular weight of a copolymer concerning this invention,  $M_n=1,000 - 200,000$  are preferred at a number average molecular weight of polystyrene conversion, In order to keep compatibility with a compound in a constituent good and to demonstrate post-processing nature, such as advanced leveling nature, antifoam, recoatability, and development, 1,000-100,000 are more preferred, and also 2,500-especially 50,000 are preferred. When a molecular weight of a copolymer is less than 1,000, compatibility with other compounds in a constituent is good, but. It is difficult to satisfy all post-processing nature, such as advanced leveling nature, antifoam, recoatability, and development, and if a molecular weight exceeds 200,000 conversely, compatibility with a compound in a constituent will lack.

[0082]Only one kind may be used for a fluorochemical surfactant concerning this invention, and two or more kinds may be simultaneously used for it. It is also possible to use together surface-active agents, such as a hydrocarbon system of publicly known public use, a fluorine

system, and a silicone series, for the purpose of superiors for compatibility with a compound in a constituent.

[0083]If a fluorochemical surfactant concerning this invention is used, will control foam formation, will make advanced leveling nature reveal also in a coating method accompanied by a high speed and high shearing, and. Since water repellence on the surface of a coat after coating is also controlled, it is possible to provide a coating composition which also makes possible post-processing nature, such as recoatability or development. Although there is no restriction in particular as such a coating composition, various constituents for paints and a constituent for photoresist are mentioned as a useful coating composition, for example.

[0084]Conventionally, although it is about a constituent for paints first, in order to raise leveling nature at the time of coating, various leveling agents are used for a constituent for paints, and a high fluorochemical surfactant of the leveling effect with especially low surface tension fall ability is used for it as a leveling agent. However, since water-repellent \*\* oil repellency on the surface of a coat after coating would improve if a fluorochemical surfactant is used, a use which recoating becomes difficult and can use was restricted. It is effective to blend a fluorochemical surfactant concerning this invention which has advanced leveling nature, and antifoam and recoatability from such a viewpoint into a constituent for paints.

[0085]Although a rate which adds a fluorochemical surfactant concerning this invention in a constituent for paints changes with a system applied, physical properties made into the purpose, a coating method, costs, etc., 0.0001 to 20% is preferred to a constituent for paints, and it is 0.01 to 7% still more preferably 0.001 to 10% more preferably.

[0086]A paint using [ there is no restriction in particular as a paint applied, and ] a natural resin, For example, a petroleum resin paint, a shellac paint, a rosin system paint, a cellulose type paint, Paints using a synthetic resin, such as rubber-base paint, Japanese lacquer, a cashew nut resin coating, and an oily PIHIKURU paint, For example, phenolic coating, alkyd plastic paint, unsaturated polyester coating, An amino resin coating material, epoxy resin coating, vinyl resin coating, acrylic resin coating, polyurethane resin enamels and varnishes, a silicone coating, a fluorocarbon resin coating, etc. mention, and \*\*\*\* is not limited to in particular these.

[0087]These paints can be applied with any gestalten, such as a drainage system, a solvent system, a nonaqueous dispersed system, and a granular material system, and there is no restriction in particular also in a solvent or carrier fluid. As an example of a solvent and carrier fluid, ethanol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as n-butanol, iso-butanol, and tert-butanol, Ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone. Ester species, such as methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide, methyl cellosolve, cellosolve, Ether, such as butyl cellosolve and butylcarbitol, 1,1,1-trichloroethane, Fluorination inert liquids, such as aromatic series, such as ether, such as halogen system solvents, such as chloroform, a tetrahydrofuran, and dioxane,



benzene, toluene, and xylene, and also perphloro octane, and perphloro tri-n-butylamine, are mentioned.

[0088]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. In these paints, if needed Colorant, such as paints, a color, and carbon, Silica, titanium oxide, a zinc oxide, an aluminum oxide, zirconium oxide, Inorganic powder, such as a calcium oxide and calcium carbonate, higher fatty acid, poly (vinylidene fluoride), It is possible to add suitably various bulking agents, such as organic impalpable powder, such as poly (tetrafluoroethylene) and polyethylene, and also a light resistance improver, a weather resistance improver, a heat-resistant improver, an antioxidant, a thickener, and an antisetling agent.

[0089]Also about a coating method, if it is a coating method of publicly known public use, either can be used, for example, methods, such as a roll coater, electrostatic coating, a bar coating machine, a photogravure coating machine, a knife coating machine, dipping spreading, and spray coating, are mentioned.

[0090]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Next, although it is about a constituent for photoresist, it is common to usually apply to a silicon wafer in semiconductor device photo lithography, by spin coating accompanied by a constituent for photoresist in high shearing, so that thickness may be set to about 1-2 micrometers. Under the present circumstances, if coating film thickness sways or application unevenness generally called striae SHON occurs, linearity and reproducibility of a pattern will fall and a problem that a resist pattern which has the target accuracy is not obtained will arise. It has been an important technical problem to suppress deflection of coating film thickness and generating of striae SHON now when minuteness making of a resist pattern progresses with high integration of a semiconductor device. Although large-caliber-izing said from 6 inches of a silicon wafer to 8 inches or large caliber-ization beyond it is progressing from viewpoints of a productivity drive of a semiconductor device, etc. in recent years, Deflection of said coating film thickness and control of generating of striae SHON have been a very big technical problem with this large-caliber-izing. Since it is accompanied by a developing process after applying a constituent for photoresist, the wettability of a developing solution in that case is also an important factor.

[0091]As for a fluorochemical surfactant concerning this invention, from a viewpoint of a post-processing disposition top, such as advanced leveling nature, antifoam, and development, in view of such a problem, using for various constituents for photoresist is useful.

[0092]A photoresist composition concerning this invention comprises the above-mentioned fluorochemical surfactant and a photo resist agent of publicly known public use. As a photo resist agent in which combination with a fluorochemical surfactant concerning this invention is possible, if it is a thing of publicly known public use, it is possible to use it that there is no

restriction in any way.

[0093] Usually, a photo resist agent consists of an additive agent besides (4) (1) alkalis soluble resin, (2) radiation sensitivity substance (photosensitive substance), (3) solvents, and if needed.

[0094] As (1) alkalis soluble resin used for this invention, It is possible to use it to an alkaline solution which constitutes a developing solution used at the time of patternizing of resist, that there is no restriction in any way, if it is meltable resin, For example, phenol, cresol, a xylenol, resorcinol, fluoroglycinol, At least one sort and formaldehyde which are chosen from aromatic hydroxy compounds and such alkylation, or halogenation aromatic compounds, such as hydroquinone, Novolak resin produced by condensing aldehyde compounds, such as acetaldehyde and benzaldehyde, o-vinylphenol, m-vinylphenol, p-vinylphenol, A polymer or a copolymer of vinyl phenolic compounds, such as alpha-methylvinyl phenol, and these halogenation compounds, An acrylic acid series, a methacrylic acid system polymer, or copolymers, such as acrylic acid, methacrylic acid, and hydroxyethyl (meta) acrylate, Polyvinyl alcohol and also modified resin which introduced radioactive line sensitivity groups, such as a quinone diazide group, a naphthoquinone azido group, an aromatic azido group, and an aromatic cinnamoyl group, via some hydroxyl groups of said various resin can be mentioned, It is also possible to use these resin together.

[0095] As alkalis soluble resin, in addition, JP,58-105143,A, JP,58-203434,A, JP,59-231534,A, JP,60-24545,A, JP,60-121445,A, JP,61-226745,A, JP,61-260239,A, JP,62-36657,A, JP,62-123444,A, JP,62-178562,A, JP,62-284354,A, JP,63-24244,A, JP,63-113451,A,JP,63-220139,A, JP,63-98652,A, JP,2-125260,A, JP,3-144648,A, JP,2-247653,A, JP,4-291258,A, JP,4-340549,A, JP,4-367864,A, JP,5-113666,A, JP,6-186735,A, the USP No. 3,666,473 specification, the USP No. 4,115,128 specification, the USP No. 4,173,470 specification, the USP No. 4,526,856 specification, and also a compendium, A thing of publicly known public use indicated in a Teruhiko Yonezawa "PS plate introduction" printing society publication part (1993) can be mentioned, and it is possible to use these.

[0096] It is possible to use urethane resin which contains acidic groups, such as carboxylic acid and sulfonic acid, in a molecule as alkalis soluble resin, and it is also possible to use these urethane resin together with the above-mentioned alkali meltable type resin. As alkalis soluble resin, a thing of two or more sorts of different kinds may be mixed and used.

[0097] Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. As a (2) radioactivity sensitivity substance (photosensitive substance) concerning this invention, By it being possible to use it that there is no restriction in any way, if it is a thing of publicly known common use, and mixing with said alkalis soluble resin, and irradiating with ultraviolet rays, a far ultraviolet ray, an excimer laser beam, X-rays, an electron beam, an ionic line, a molecular beam, a gamma ray, etc., If it is a substance to which solubility over a

developing solution of alkalis soluble resin is changed, it is possible to use it that there is no restriction in any way.

[0098]As a desirable radiation sensitivity substance, a quinone diazide system compound, a diazo compound, A diazido system compound, an onium salt compound, a halogenated organic compound, a mixture of a halogenated organic compound/organic metallic compound, An organic acid ester compound, an organic acid amide compound, an organic acid imide compound, a poly (olefin sulfone) compound indicated to JP,59-152,A, etc. are mentioned.

[0099]As an example of a quinone diazide system compound, for example 1,2-benzoquinone azide 4-sulfonic ester, 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic ester, 1,2-naphthoquinonediazide 5-sulfonic ester, 2,1-naphthoquinonediazide 4-sulfonic ester, 2,1-naphthoquinonediazide 5-sulfonic ester, In addition, 1,2-benzoquinone azide 4-sulfonic acid chloride, 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid chloride, Sulfonic acid chloride of quinone diazide derivatives, such as 1,2-naphthoquinonediazide 5-sulfonic acid chloride, 2,1-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid chloride, and 2,1-naphthoquinonediazide 5-sulfonic acid chloride, etc. are mentioned.

[0100]As a diazo compound, a salt of a condensate with p-diazodiphenylamine, formaldehyde, or acetaldehyde, For example, diazo resin mineral salt which is a reactant living thing of hexafluoro phosphate, tetrafluoroborate, a perchlorate or a periodate, and said condensate, Diazo resin organic salt etc. which are the resultants of said condensate and sulfonic acid which are written in the USP No. 3,300,309 specification are mentioned.

[0101]As an example of an azide compound and a diazido compound, Azide CULCON acid which is indicated to JP,58-203438,A, An aromatic azide compound or an aromatic diazido compound of diazido benzal methylcyclohexanones and azide thinner MIRIDEN acetophenones, Chemical Society of Japan No.12, and p1708 -1714 (1983) statement, etc. is mentioned.

[0102]As a halogenated organic compound, if it is a halogenide of an organic compound, there will be no restriction in particular, and use of various kinds of publicly known compounds is possible, and as an example, A containing halogen oxadiazole system compound, containing halogen triazine compound, A containing halogen acetophenone series compound, a containing halogen benzophenone series compound, A containing halogen sulfo KISAIDO system compound, a containing halogen sulfone series compound, A containing halogen thiazole system compound, a containing halogen oxazol system compound, A containing halogen Tori \*\*-\*\* system compound, a containing halogen 2-pyrone system compound, A containing halogen aliphatic hydrocarbon system compound, a containing halogen aromatic hydrocarbon system compound, Various compounds, such as other containing halogen heterocycle-like compounds and a sulfenyl halide system compound, For example, tris (2,3-dibromopropyl) phosphate, tris (2,3-dibromo-3-chloropropyl) phosphate, Chloro tetrabromo

methane, hexachlorobenzene, hexabromobenzene, a hexabromocyclododecane, hexabromobiphenyl, tribromophenyl allyl ether, tetrachlorobisphenol A, tetrabromobisphenol A, Bis(bromoethyl ether)tetrabromobisphenol A, bis(chloroethyl ether)tetrachlorobisphenol A, Tris (2,3-dibromopropyl) isocyanurate, 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propane, A compound currently used as organic chloro system agricultural chemicals, such as a compound currently used as halogen series flame retardants, such as 2,2-bis(4-hydroxyethoxy-3,5-dibromophenyl) propane, and dichlorophenyl trichloroethane, is also mentioned.

[0103]Carboxylate, sulfonic ester, etc. are mentioned as an example of organic acid ester.

Carboxylic amide, sulfonic acid amide, etc. are mentioned as an example of organic acid amide. Carboxylic acidimide, sulfonic acidimide, etc. are mentioned as an example of organic acid imide.

[0104]As a radiation sensitivity substance concerning this invention, in addition, JP,58-105143,A, JP,58-203434,A, JP,59-231534,A, JP,60-24545,A, JP,60-121445,A, JP,61-226745,A, JP,61-260239,A, JP,62-36657,A, JP,62-123444,A, JP,62-178562,A, JP,62-284354,A, JP,63-24244,A, JP,63-113451,A, JP,63-220139,A, JP,63-98652,A, JP,2-125260,A, JP,3-144648,A, JP,2-247653,A, JP,4-291258,A, JP,4-340549,A, JP,4-367864,A, JP,5-113666,A, JP,6-186735,A, the USP No. 3,666,473 specification, It is possible to use a thing of publicly known public use of a statement for the USP No. 4,115,128 specification, the USP No. 4,173,470 specification, the USP No. 4,526,856 specification, etc. As a radiation sensitivity substance, a thing of two or more sorts of different kinds may be used.

[0105]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. In a photoresist composition, a blending ratio of a radiation sensitivity substance is one to 100 weight section to alkalis-soluble-resin 100 weight section, and is three to 50 weight section preferably.

[0106]In this invention, it is possible to use an acid cross-linking compound if needed from the purpose of adjusting solubility over a developing solution of said alkalis soluble resin. In this invention, a bridge is constructed with an acid cross-linking compound under existence of a compound which can generate acid under an exposure of said radiation at the time of an exposure, If it is a substance of publicly known common use which says a substance to which solubility over an alkali developing solution of alkalis soluble resin of an irradiation part of radiation is reduced, and has such character, it is possible to use it that there is no restriction in any way. Also in it, a compound which has C-O-R sets (R is a hydrogen atom or an alkyl group here) in a molecule, or a compound which has an epoxy group is preferred.

[0107]As an example of a compound of having C-O-R sets, For example, melamine-formaldehyde resin indicated to JP,2-247653,A, JP,5-113666,A, etc., Alkyl ether melamine resin, benzoguanamine resin, alkyl ether-ized benzoguanamine resin, a urea resin, an alkyl ether-ized urea resin, urethane formaldehyde resins, an alkyl ether group content phenol

system compound, etc. are mentioned. As an acid cross-linking compound, a thing of two or more sorts of different kinds may be mixed and used. In a photoresist composition, a blending ratio of an acid cross-linking compound has 0.1 to 100 preferred weight section to alkali-soluble-resin 100 weight section, and its one to 50 weight section is more preferred. If an acid cross-linking compound is less than 0.1 weight sections, resist pattern formation will become difficult, and when 100 weight sections are exceeded conversely, \*\*\*\*\* may occur.

[0108]As a solvent (3), it is possible to use a thing of publicly known common use that there is no restriction in any way. Namely, when applying a photo resist agent to a silicon wafer conventionally, for improvement in improvement in spreading nature, occurrence prevention of striae SHON, and development nature, Various solvent presentations are proposed as indicated to JP,62-36657,A, JP,4-340549,A, JP,5-113666,A, etc., but. If a fluorochemical surfactant concerning this invention is used, even if it does not carry out such troublesome solvent adjustment, It becomes possible to obtain outstanding development nature by which outstanding spreading nature, occurrence prevention of striae SHON, occurrence prevention of particle in liquid, reduction of winning of a bubble, and a developing solution at the time of development are smeared, and it is accompanied on a disposition by use of a solvent of publicly known common use. In recent years from solvents, such as ethylcellosolve acetate conventionally used for a photo resist agent from a viewpoint of safety to a human body. Although a solvent with high safeties, such as ethyl lactate, comes to be used and fine cautions are needed by spreading nature or occurrence prevention of striae SHON, if a fluorochemical surfactant concerning this invention is used, there is an advantage that such a problem can also be wiped away. so -- in a photoresist composition concerning this invention -- the former -- furthermore, it is possible to choose a wide range solvent.

[0109]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. As a solvent, for example Acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, Cyclopentanone, cycloheptanone, 2-heptanone, methyl isobutyl ketone, Ketone, such as a butyrolactone, methanol, ethanol, n-propyl alcohol, iso-propylure \*\*\*\*-\*\*\*\*, n-butyl alcohol, iso-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, a pentanol, heptanol, octanol, Alcohols, such as nonanol and decanol, ethyleneglycol dimethyl ether, Ether, such as ethylene glycol diethylether and dioxane, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monomethyl ether, Alcoholic ether, such as propylene glycol monoethyl ether and propylene glycol monopropyl ether, Ethyl formate, propyl formate, butyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, propyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, propionic acid propyl, butyl propionate, methyl butyrate, ethyl butylate, butyl butyrate, butanoic acid propyl, ethyl lactate. Ester species, such as butyl lactate, 2-hydroxypropanoic acid methyl, and 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid propyl, 2-hydroxypropanoic acid butyl, 2-methoxy methyl propionate and 2-methoxy ethyl

propionate, Monocarboxylic acid ester species, such as 2-methoxy propionic acid propyl and 2-methoxy butyl propionate, A cellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, Cellosolve ester species, such as a propyl cellosolve acetate and butyl-cellosolve acetate, Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol, such as propylene glycol monobutyl ether acetate. JIECHIRERU glycol monomethyl ether, JIECHIRERU glycol monoethyl ether, Diethylene glycol, such as JIECHI rel glycol wood ether, JIECHI rel glycol diethylether, and JIECHI rel glycol methyl ethyl ether, trichloroethylene, a chlorofluocarbon solvent, HCFC, Polar solvents, such as aromatic series, such as halogenated hydrocarbon, such as HFC, perfect fluorinated solvents like perphloro octane, toluene, and xylene, dimethyl ASECHI amide, dimethylformamide, N-methylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, etc. can be mentioned, [0110]A solvent written in a compendium "solvent pocket handbook" (edited by Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan, Ohm-Sha), JP,58-105143,A, JP,58-203434,A, JP,59-231534,A, JP,60-24545,A, JP,60-121445,A, JP,61-226745,A, JP,61-260239,A, JP,62-36657,A, JP,62-123444,A, JP,62-178562,A, JP,62-284354,A, JP,63-24244,A, JP,63-113451,A, JP,63-220139,A, JP,63-98652,A, JP,2-125260,A, JP,3-144648,A, JP,2-247653,A, JP,4-291258,A, JP,4-340549,A, JP,4-367864,A, JP,5-113666,A, JP,6-186735,A, A solvent etc. of publicly known public use written in the USP No. 3,666,473 specification, the USP No. 4,115,128 specification, the USP No. 4,173,470 specification, the USP No. 4,526,856 specification, etc. can be mentioned, It is possible to use these. It is also possible to mix and use two or more sorts of different solvents as a solvent of a photo resist agent concerning this invention.

[0111]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Although the blending ratio of a solvent can adjust a photoresist composition suitably in a photoresist composition concerning this invention according to required thickness and spreading conditions at the time of applying to a substrate, It is ten to 10,000 weight section to thing 100 weight section which generally totaled alkalis soluble resin and a radiation sensitivity substance, and is 50 to 2,000 weight section preferably.

[0112]Although the blending ratio of a fluorochemical surfactant concerning this invention can adjust a photoresist composition suitably in this invention according to required thickness and spreading conditions at the time of applying to a substrate, and a kind of solvent to be used, Usually, it is 0.0001 to 5 weight section to alkalis-soluble-resin 100 weight section, and is 0.0005 to 1 weight section preferably.

[0113]If existence of a fluorine surfactant is very important and this fluorochemical surfactant is missing in a photoresist composition concerning this invention, Trouble will be caused when revealing outstanding development nature by which outstanding spreading nature, occurrence prevention of striae SHON, occurrence prevention of particle in liquid, reduction of winning of a

bubble, and a developing solution at the time of development are smeared, and it is accompanied on a disposition.

[0114]In a photoresist composition concerning this invention, it cannot be overemphasized that it is possible to add adhesion reinforcements, such as a surface-active agent of publicly known common use, preservation stabilizer, paints, a color, a fluorescence agent, an artificial color agent, a plasticizer, a thickener, a CHIKUSO agent, a resin dissolution inhibitor, and a silane coupling agent, etc. if needed.

[0115]As a coating method of a photoresist composition concerning this invention, It is possible to use widely coating methods of publicly known common use, such as spin coating, roll coating, dip coating, spray coating, played coating, curtain coating, and gravure coating.

[0116]Further a fluorochemical surfactant concerning this invention Manufacture of a halogenation photographic material, It can also add as a leveling agent to various resin used for a monolayer or multilayer coating tip constituents, such as manufacture of liquid crystal allied products, such as manufacture of a planography block, and a charge of light filter material, manufacture of a PS plate, and other photofabrication processes. Outstanding smooth nature without a pinhole, the Yuzu skin, coating nonuniformity, HAJIKI, etc. is revealed by adding.

[0117]From general-purpose plastics, such as polyethylene, polypropylene, and polyester, to PPS. It is possible to use it also as a resin modifier which makes the surface of a molded product obtained without reducing engineering plastics, such as PBT, and also the basic physical properties of thermoplastic elastomer reveal performances, such as unprecedented non cohesiveness, low friction nature, water and oil repellency, and antifouling property.

[0118]

[Example]Although the concrete synthetic example and example concerning this invention are given to below and this invention is explained more to details, Synthetic example 1 agitating equipment [ be / of course / it / that to which an invention is limited in any way by this example ], A capacitor and a thermometer in the glass flask which it had Fluorinated alkyl group content (meta) acrylate monomer (a-1) 19 weight section, Ethylenic unsaturated monomer (b-25) 30 weight section which has a branched state aliphatic hydrocarbon group, Monoacrylate compound which has a copolymer of ethylene oxide of the molecular weight 400, and propylene oxide in a side chain 39 weight sections, Compound in which the both ends of tetraethylene glycol were methacrylate-ized Four weight sections, Methyl methacrylate Teach eight weight sections and isopropyl alcohol (it abbreviates to IPA hereafter) 350 weight section, and in a nitrogen gas air current and under flowing back, After adding lauryl mercaptan 10 weight section as a series move agent with azobisisobutyronitrile (it abbreviates to azobisuisobutironitoriru hereafter) 1 weight section as a polymerization initiator, it flowed back at 85 \*\* for 7 hours, and the polymerization was completed.

[0119]The polystyrene reduced molecular weight by the gel permeation graph (it abbreviates to GPC henceforth) of this polymer was  $M_n=5,500$ . Let this copolymer be the fluorochemical surfactant 1.

[0120]The synthetic example 2 - 17 several-kinds fluorinated alkyl group content (meta) acrylate monomer (A), and the ethylenic unsaturated monomer (B) that has the aliphatic hydrocarbon group in which the side chain has branched, A polyoxyethylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), the ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in one molecule, And the fluorine system copolymer was obtained like the synthetic example 1 except having used at a rate which shows ethylenic unsaturated monomers (E) other than (A), (B), (C), and (D), and a chain transfer agent in table-1 and table-2. The result of the determination of molecular weight of those polymers was described in table-1 and table-2. brewing [ of each raw material in table-1 and table-2 ] -- a ratio is a weight section and the sign of the raw material shows the compound published in the text.

[0121]The fluorine system copolymer was obtained like the synthetic example 1 except having used the synthetic example 183-methacryloxypropyl tris trimethylsiloxy silane (molecular weight 422) at a rate which shows \*\* for 12 weight sections, the other monomer, and a chain transfer agent in table-2. The result of the determination of molecular weight of those polymers was described in table-2. brewing [ of each raw material in table-1 and table-2 ] -- a ratio is a weight section and the sign of the raw material shows the compound published in the text.

[0122]

[Table 1]



合成例	フッ素系重合体	(A) (部)	(B) (部)	(C)	(部)	連鎖移動剤 (部)	重合開始剤 (部)	溶剤 (部)	分子量Mn
1	1	a-1 19	b-25 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	5,500
2	2	" 23	" 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	35 48	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	5,000
3	3	" 5	" 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	53 48	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	12,000
4	4	" 19	" 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	—	AIBN 0.3	IPA 350	170,000
5	5	" 19	" 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	ラウリル メルカプ タン 12	AIBN 2	IPA 350	1,400
6	6	" 19	" 5	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	64 48	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	4,800
7	7	" 20	" 30	分子重約500の末端をメチル基でキップされたポリエチレンオキシドを側鎖にもつメタクリレート イソボルニルアクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	28 10 48	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	4,200
8	8	" 19	" 15	分子重約400のポリエチレンオキシドを側鎖にもつアクリレート 1,2,6-ベンゼンタメチルピペリジニルメタクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 15 48	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,100
9	9	" 19	b-21 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレンタリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 48	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,000

[0123]

[Table 2]

合成例	フッ素系 重合体	(A) (部)	(H) (部)	(C) (部)	連鎖移動剤 (部)	重合 開始剤 (部)	溶剤 (部)	分子量Mn
10	10	" 19	b-16 30	分子重約4000のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	9,600
11	11	a-47 19	b-25 30	分子重約4000のポリエチレンオキシドを鎖鎖にもつアクリレート 分子重約4000のポリプロピレンオキシドを鎖鎖にもつアクリレート 分子重約4000のポリエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	5,200
12	12	a-1 19	b-15 30	分子重約4000のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	8,500
13	13	" 19	—	分子重約4000のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,300
14	14	" 19	—	分子重約4000のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	7,700
15	15	—	b-25 30	分子重約4000のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	9,800
16	16	a-1 25	b-25 40	分子重約4000のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	14,000
17	17	" 40	" 60	—	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,100
18	18	" 18	—	3-メタクリロキシプロピルトリス(2-メチルシロキシシラン) (分子重約422) 分子重約4000のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	3,500

[0124] To four kinds of paints shown in one or less example, the fluorine system copolymer of the synthetic example 1 was added 0.5% to resin solid content, and the following evaluations were carried out about the paint film surface acquired on the paint resin liquid and each conditions shown below. All the thickness of the coat obtained on condition of the following was 30 micrometers.

(A kind and a coat preparation method of a paint)

\*\* Acrylic normal dry paint AKURIDIKKU The coat for evaluation was obtained using A-181 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) by allowing to stand for one week at a room

temperature after applying to a steel plate (SPCC-SB) in a bar coating machine.

\*\* 2 liquid acrylic urethane paint AKURIDIKKU It is [ A-801-P and ] a bar knock as a hardening agent. DN-980 (all are the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) is used, The spreading back to a steel plate (SPCC-SB) was performed in the bar coating machine, heat-treatment for 20 minutes was performed at 80 \*\*, and the coat for evaluation was obtained.

\*\* Baking acrylic melamine paint AKURIDIKKU A-465 and super BEKKAMIN L-117-60 (all are the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) is used, After coating a steel plate (SPCC-SB) by spray spraying, baking was performed for 30 minutes at 150 \*\*, and the coat for evaluation was obtained.

\*\* Baking alkyd melamine paint BEKKOZORU WB-703 and super BEKKAMIN L-117-60 (all are the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) is used, After coating a steel plate (SPCC-SB) by spray spraying, baking was performed for 30 minutes at 150 \*\*, and the coat for evaluation was obtained.

[0125]The following items were evaluated about the paint film surface acquired by making it above. The following evaluations were carried out also about four sorts of above-mentioned paint resin liquid.

50 cc of <test-method and valuation-basis> (1) whippability profitable \*\*\*\* paint resin liquid was \*\*\*\*(ed) to a 100-cc sample bottle with sealing, it permeated 50 times at 2 times of a rate in 1 second in the amplitude of 30 cm, and the situation of the air bubbles after settlement was checked.

[0126]

O : air bubbles disappear with settlement.

\*\* : Air bubbles have disappeared in a settlement start and 1 minute.

x: Air bubbles exist also in a settlement start and 1 minute.

(2) Viewing estimated the leveling nature of the leveling nature profitable \*\*\*\* paint film surface from the viewpoints of the existence of the smooth nature and HAJIKI, etc.

[0127]

O : there are not coating unevenness and HAJIKI.

\*\* : Although there is almost no coating unevenness, HAJIKI is observed in a paint film surface.

x: Coating unevenness is observed and HAJIKI is observed further.

(3) The squares of 100 masses were created with the cutter knife by 1 mm square in the recoatability profitable \*\*\*\* paint film surface, and the Scotch tape (registered trademark) friction test was done. Evaluation was displayed with the number of masses in 100 masses which did not exfoliate.

[0128]It carried out like [ evaluation ] Example 1 using the coat produced by making it be completely the same as that of the above-mentioned Example 1, and paint resin liquid except having used the synthetic examples 2-12 and the synthetic examples 16 and 17 as Example 2

- a 14 fluorine-system copolymer.

[0129]It carried out like [ evaluation ] Example 1 using the coat produced by making it be completely the same as that of the above-mentioned Example 1, and paint resin liquid except not having added a comparative example 1 fluorine-system copolymer.

[0130]The fluorine system copolymer of the comparative example 2 - the examples 13-15 of 9 composition, and the synthetic example 18, It carried out like [ evaluation ] Example 1 using the coat produced by making it be completely the same as that of the above-mentioned Example 1, and paint resin liquid except having used 50/50 (weight ratio) mixture of the synthetic examples 14 and 15, or the commercial fluorochemical surfactant.

[0131]The above evaluation result is shown in table-3 and table-4.

[0132]

[Table 3]

実施例	フッ素系 共重合体	アクリル常乾塗料				二液アクリルウレタン塗料				焼き付けアクリルメラミン塗料				焼き付けアルキッドメラミン塗料			
		泡立ち性	バウリガ*性	コート性	泡立ち性	バウリガ*性	コート性	泡立ち性	バウリガ*性	コート性	泡立ち性	バウリガ*性	コート性	泡立ち性	バウリガ*性	コート性	泡立ち性
1	1	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
2	2	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
3	3	○	○	99	○	○	100	○	○	99	○	○	100	○	○	100	○
4	4	○	△	99	○	△	100	○	△	100	○	○	100	○	○	100	○
5	5	○	△	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
6	6	△	○	100	△	○	100	△	○	100	○	○	100	△	○	100	○
7	7	△	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
8	8	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
9	9	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
10	10	○	○	100	○	△	100	○	△	100	○	○	100	○	△	100	○
11	11	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
12	12	△	△	100	△	△	100	△	△	100	○	○	100	○	○	100	○

[0133]

[Table 4]

実施例	フッ素系 共重合体	アクリル常乾塗料				二液アクリルウレタン塗料				焼き付けアクリルメラミン塗料				焼き付けアキッドメラミン塗料			
		泡立ち性	バツリガ性	バツリガ性	バツリガ性	泡立ち性	バツリガ性	バツリガ性	バツリガ性	泡立ち性	バツリガ性	バツリガ性	バツリガ性	泡立ち性	バツリガ性	バツリガ性	バツリガ性
13	16	○	○	100	100	○	△	△	100	○	△	△	△	○	△	△	100
14	17	○	△	100	100	△	△	△	100	○	△	△	△	○	△	△	100
比較例1	—	○	×	100	100	○	×	×	100	○	×	×	×	○	×	×	100
比較例2	13	×	○	80	77	×	○	○	77	×	○	○	○	×	○	○	83
比較例3	14	×	×	95	94	×	×	×	94	×	×	×	×	×	×	×	96
比較例4	15	×	×	94	88	×	×	×	88	×	×	×	×	×	×	×	89
比較例5	18	△	△	100	100	△	△	△	100	△	△	△	△	△	△	△	100
比較例6	14, 15の 混合物	△	×	88	90	△	×	×	90	×	×	×	×	×	×	×	86
比較例7	19 <sup>1</sup> F-177	×	×	90	92	×	×	×	92	×	×	×	×	×	×	×	90
比較例8	19 <sup>1</sup> F-179	△	△	49	52	△	×	×	52	△	△	△	△	△	△	△	64
比較例9	70 <sup>1</sup> -D <sup>1</sup> FC-430	×	△	76	81	×	△	△	81	×	△	△	△	×	△	△	77

[0134]Megger fuck F-177 and F-179 are the fluorochemical surfactants by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. Fluorad FC-430 is a fluorochemical surfactant by Sumitomo 3M, Inc.

[0135]Condensate 27 weight section of Examples 15-31, the comparative example 10 - 222,3,4-trihydroxy benzophenone, and an o-naphthoxy diazido 5-sulfonyl chloride, Dissolve novolak resin 100 weight section which condenses cresol and formaldehyde in ethyl lactate

400 weight section, and a solution is adjusted, To this, the fluorine system copolymer of the synthetic examples 1-18, 50/50 (weight ratio) mixture of the synthetic examples 14 and 15, Or the commercial fluorochemical surfactant was added so that it might become the concentration of the specified quantity to the solid content in a solution, precision filtration was carried out with the 0.1-micrometer filter made from PTFE, and the photoresist composition was prepared. After carrying out spin coating of this photoresist composition at the number of rotations of 3,000 rpm on a silicon wafer 8 inches in diameter, it was heated for 90 seconds on the hot plate, the solvent was removed, and the wafer which has a resist film whose thickness is 1.5 micrometers was obtained. The following items were evaluated about the silicon wafer which has the resist film produced by making it above.

[0136]The following evaluations were carried out also with the photoresist solution. An evaluation result is shown in table-5, table-6, and table-7.

[0137]

[Table 5]

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ (オングストローム)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失 $\text{mJ/cm}^2$ ( $\times 10^{-6} \text{mJ}$ )
15	1 10	○	○	51	63	○	27.7	70
16	1 50	○	○	43	67	○	27.3	62
17	1 200	○	○	39	68	○	27.1	56
18	1 500	○	○	37	70	○	26.9	50
19	2 50	○	○	46	70	○	26.9	64
20	3 50	○	△	52	65	△	28.3	87
21	4 50	○	○	58	67	○	27.3	98
22	5 50	○	○	44	65	○	27.5	60
23	6 50	△	○	50	68	○	27.2	69
24	7 50	○	○	47	64	○	27.6	63
25	8 50	○	○	46	68	○	28.3	57
26	9 50	○	○	58	62	○	27.3	68

[0138]

[Table 6]

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失材料* ( $\times 10^{-6}\text{mJ}$ )
27	10 50	○	○	60	66	△	27.4	72
28	11 50	○	○	48	69	○	27.5	80
29	12 50	△	△	63	69	△	27.3	78
30	16 50	○	○	61	70	△	27.6	83
31	17 50	○	○	65	74	△	27.7	81
比較例10	13 50	×	×	88	84	△	27.6	145
比較例11	13 500	×	△	92	96	△	27.9	127
比較例12	14 50	×	△	510	80	×	27.7	410
比較例13	14 500	×	△	507	83	×	27.4	398
比較例14	15 50	×	×	618	68	×	27.8	460
比較例15	15 500	×	×	582	70	×	27.2	437

[0139]

[Table 7]

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失材料* ( $\times 10^{-6}\text{mJ}$ )
比較例16	18 50	○	△	55	82	○	27.9	80
比較例17	18 500	○	△	53	85	○	27.9	80
比較例18	14, 15の 混合物 50	×	×	370	95	×	27.1	240
比較例19	メグサー F-173	△	△	360	82	△	27.9	156
比較例20	メグサー F-177	×	×	140	76	△	28.5	217
比較例21	メグサー F-179	△	×	130	83	×	26.5	150
比較例22	フロン FC-430	×	×	460	77	×	28.3	210

[0140]Megger fuck F-173, F-177, and F-179 are the fluorochemical surfactants by Daiinippon



Ink & Chemicals, Inc. Fluorad FC-430 is a fluorochemical surfactant by Sumitomo 3M, Inc. [0141]The addition (ppm) of a fluorine system polymer or a commercial surface-active agent is the quantity of the solid content of a fluorine system polymer to the solid content of a photo resist agent among front. Although the solvent of the photoresist composition shown in Example 15 was replaced with the partially aromatic solvent of ethyl lactate/propylene glycol monomethyl ether (it is 70/30 at a weight ratio), or the partially aromatic solvent of methyl ethyl ketone / 2-heptanone (it is 50/50 at a weight ratio) and was examined, A good result is obtained also in the synthetic examples 1-12 which are the fluorine system polymers concerning this invention, and the synthetic examples 16 and 17, On the other hand with the fluorine system copolymer of the synthetic examples 13-15, and 18, 50/50 (weight ratio) mixture of the synthetic examples 14 and 15, and the fluorochemical surfactant marketed from before, the good result was not obtained.

[0142]50 cc of photoresist solutions which were carried out like the <test-method and valuation-basis> (1) whippability example 15, and were prepared were \*\*\*\*(ed) to a 100-cc sample bottle with sealing, it permeated 50 times at 2 times of a rate in 1 second in the amplitude of 30 cm, and the situation of the air bubbles after settlement was checked.

[0143]

O : air bubbles disappear with settlement.

\*\* : Air bubbles have disappeared in a settlement start and 1 minute.

x : Air bubbles exist also in a settlement start and 1 minute.

(2) To the constituent for striae SHON resist, the resist film surface was expanded by 100 times with the optical microscope, and the generation state of striae SHON was observed.

[0144]

O : what generating of striae SHON is not accepted to.

\*\* : What striae SHON is accepted a little to.

x : What striae SHON is notably accepted to.

(3) The roughness of the surface roughness resist film surface was measured using surface roughness meter" TARISU tetraethylpyrophosphate" made from rank tiller HOBUSON. A measurement size is 21 point / 1 wafer, and calculated the average value of the 21 point of measurement.

(4) Water contact angle measurement immediately after drop fall of the after [ coating ] coat surface was performed, using the constituent for resist as an index of post-processing fitness, such as water-repellent development. Measurement of the angle of contact was carried out by the sessile drop method using the automatic angle-of-contact meter CA-Z type (made by harmony interface science incorporated company).

(5) Visual observation of the spreading nature resist film surface was carried out, it was smeared and the remaining existence was observed.

[0145]

O : with [ it is smeared and ] no remainder.

\*\* : What it is smeared with the pole of the wafer circumference part, and the remainder is accepted to.

x: What it is smeared with the part of the wafer circumference and the remainder is accepted to.

(6) The value of the high speed found out by a value, this invention person, etc. of the static surface tension by the Wilhelmy method made into one index of leveling nature from the leveling nature former and the dynamic surface tension set to one of the indices of the leveling nature to the coating method accompanied by high shearing was measured.

[0146]An auto-balance type electro surface-tension-balance ESB-IV type (made by harmony science incorporated company) is used for static surface tension, It prepares so that the solid content of a fluorine system copolymer or a commercial surface-active agent may serve as predetermined concentration shown in Table 3 to the mixed solvent (it is 70/30 at a weight ratio) of the ethyl lactate which is a resist solvent, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, It measured by the Wilhelmy method using a platinum board at 25 \*\*.

[0147]On the other hand, dynamic surface tension uses automatic dynamic-surface-tension meter DST-A1 type (made by harmony interface science incorporated company), and is surface area <sup>2</sup> of 60 cm (the maximum surface area of 80 cm). [ <sup>2</sup> and ] Minimum surface area <sup>2</sup> of 20 cm, measuring period 10 seconds, As opposed to the mixed solvent (it is 70/30 at a weight ratio) of the ethyl lactate which is a resist solvent on conditions with a solution temperature of 25 \*\*, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate. Using the solution produced by preparing to the predetermined concentration shown in table-3, the solid content of the fluorine system copolymer or the commercial surface-active agent measured surface loss energy 10 times, and evaluated by the average value. The fall of the dynamic surface tension in this invention is synonymous with the surface loss energy value as used in the field of this evaluation being small.

[0148]

[Effect of the Invention]The fluorochemical surfactant concerning this invention pulls up post-processing nature, such as cellularity, recoatability, development, etc. which have been made into the fatal fault of a fluorochemical surfactant, even to a practical use level, and is effective in demonstrating the leveling nature further outstanding also to the severe coating method accompanied by a high speed and high shearing. Therefore, the fluorochemical surfactant concerning this invention can make the target performance fully reveal by applying to the various coating compositions the object for paints, for resist, etc.

[Translation done.]